

SÉRIE A, N° 640.

N° D'ORDRE :
1379.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

H. GAUDECHON,

Chef des Travaux
à la Station de Recherches du Collège de France.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPOSÉS DE DIMERCURI-
ANMONIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 juin 1910, devant la Commission d'Examen.

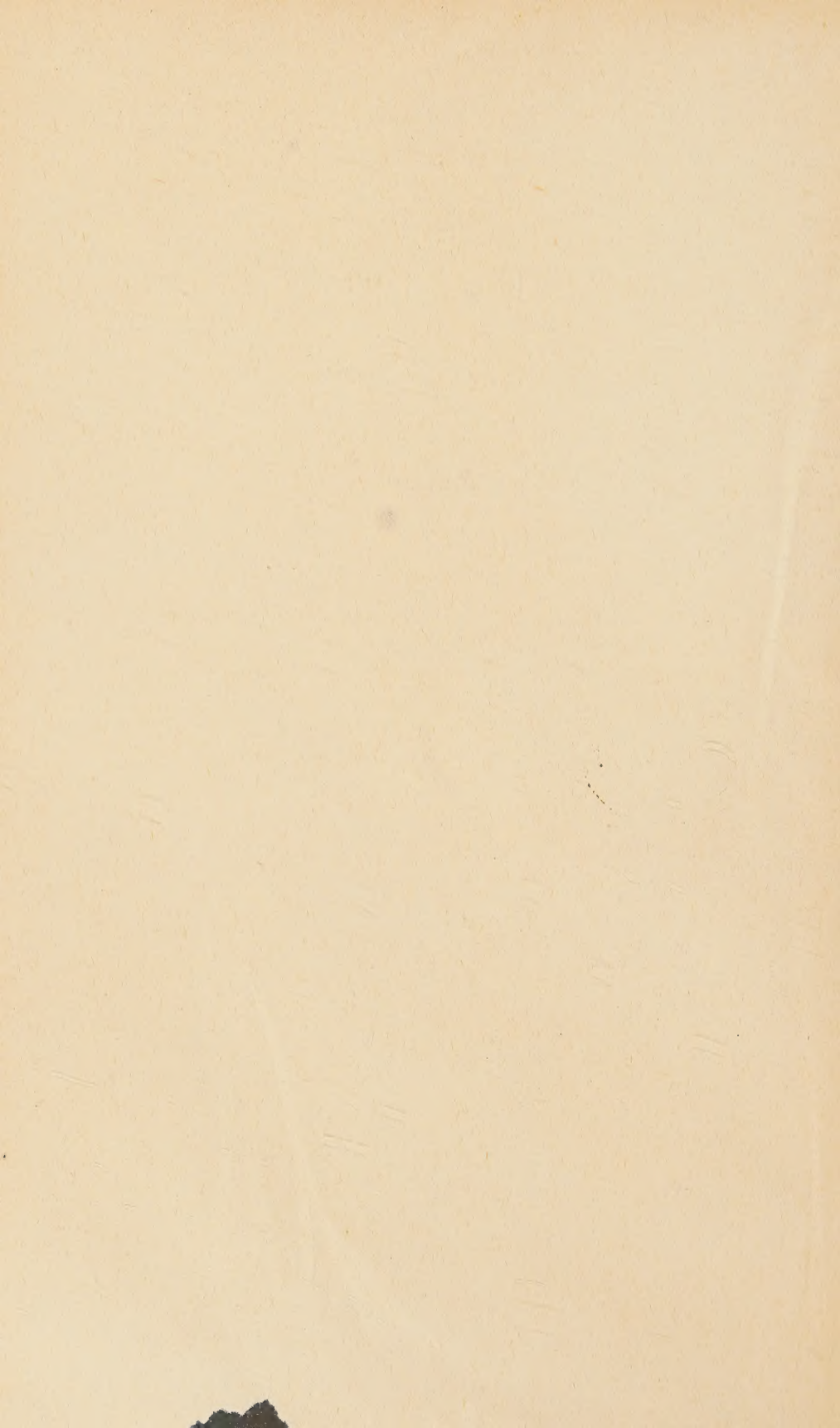
MM. JOANNIS, *Président.*
H. LE CHATELIER, *Examineurs.*
LEDUC,

PARIS.

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1910



SÉRIE A, N° 640.

N° D'ORDRE :
1379.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

H. GAUDECHON,

Chef des Travaux
à la Station de Recherches du Collège de France.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPOSÉS DE DIMERCURI-AMMONIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 juin 1910, devant la Commission d'Examen.

MM. JOANNIS,

Président.

H. LE CHATELIER,
LEDUC,

Examineurs.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1910

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
Professeurs.....	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÉNIGS.....	Mécanique. phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVE.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND...	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	ÉMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
Professeurs adjoints...	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	G. PRUVOT.....	Anatomie comparée.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
Secrétaire.....	COTTON.....	Physique.
	A. GUILLET.	

A LA MÉMOIRE

DE MON REGRETTÉ MAÎTRE

MARCELLIN BERTHELOT.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

COMPOSÉS DE DIMERCURIAMMONIUM.

INTRODUCTION.

Les composés de dimercuriammonium ont été étudiés depuis plus d'un siècle ; leur importance tient moins à leur utilité qu'au grand nombre de recherches dont ils ont fait l'objet.

Ils se produisent, comme on le sait, dans l'action de l'ammoniaque sur les divers composés mercuriques. A cet égard, le mercure se comporte d'une façon différente de celle des autres métaux. Au lieu de former des composés ammoniacaux d'addition, tout se passe comme si 2^{at} de mercure se substituaient aux 4^{at} d'hydrogène du radical hypothétique ammonium, pour former le radical AzHg_2 , dimercuriammonium, lequel se comporte comme un véritable métal. On n'en peut régénérer l'ammoniaque directement : il faut, pour cela, détruire ce radical par des réactifs appropriés. Les composés qui en dérivent constituent une classe à part de celle des dérivés ammoniacaux métalliques ; la complexité de leur constitution, leur aptitude à former un grand

nombre de composés, grâce à la plasticité de l'élément mercure, la difficulté de les obtenir, le plus souvent dans l'état d'apparence cristalline, ont été autant de causes d'incertitudes et quelquefois d'erreurs dans leur étude.

Guibourt, Fourcroy et Thenard, Kane, Weyl, Schmieder, Millon, Gerresheim, Rammelsberg, André, Pesci, Hoffmann et Marburg, P.-C. Ray; enfin, récemment : François, Franklin et Stromholm ont le plus contribué à l'étude de ce groupe de composés. L'ensemble de leurs travaux est rapporté, d'une façon plus ou moins complète, dans les divers Traités et Dictionnaires.

Malgré le grand nombre de publications sur cette question, le sujet est loin d'être épuisé. L'objet du présent travail a été l'étude de quelques composés de dimercuriammonium. Il comprend trois Parties :

- 1° Recherches sur la base ammoniomercurique ;
- 2° Recherches sur les dérivés chlorés de cette base et sur les produits résultant de l'action de l'ammoniaque sur le chlorure mercurique ;
- 3° Recherches sur les dérivés bromés de la même base et sur les composés résultant de l'action de l'ammoniaque sur le bromure mercurique.

L'intérêt qui s'attache à l'étude de ce genre de composés résulte de ce fait que deux bases faibles, l'oxyde mercurique et l'ammoniaque, s'unissent avec élimination d'eau, pour former une des bases les plus fortes qui existent, puisqu'elle est capable de s'unir au chlore du chlorure de potassium, à l'acide sulfurique du sulfate de soude, et même du sulfate de baryte, ainsi que Gerresheim l'a montré.

Les sels qui en résultent présentent également une grande aptitude à s'unir à d'autres composés de l'azote et du mercure, ainsi qu'il résulte d'études déjà faites et des recherches nouvelles qui seront exposées au cours de ce travail.

J'ai abordé l'étude de ces composés à un point de vue

nouveau; guidé par la méthode thermochimique, j'ai déterminé, autant qu'il était possible, la quantité de chaleur mise en jeu dans la formation de ces corps; j'ai ainsi pu pénétrer la constitution de quelques-uns d'entre eux. En particulier, j'ai montré que certains de ces composés, considérés jusqu'ici comme sels doubles, sont des sels de bases complexes, bases que j'ai pu isoler ou dont j'ai pu démontrer l'existence. Il est vrai que la distinction entre les sels doubles et les sels complexes n'est peut-être pas aussi réelle qu'on le suppose, mais en faisant cette distinction je me suis conformé à l'usage.

Incidemment, j'ai fait dans l'étude de certaines réactions des applications de la règle des phases, qui m'ont permis de conclure à l'existence de composés peu stables à la température ordinaire.

Le groupement AzHg^2 , dimercuriammonium, n'a jamais été isolé; je n'ai, d'ailleurs, pu l'obtenir. Ce doit être un composé des plus instables, à en juger par l'instabilité de son oxyde $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$. Néanmoins, j'ai admis, hypothétiquement, son existence dans l'écriture des formules destinées à représenter la composition de ce genre de composés. Ils se distinguent complètement des autres dérivés ammoniométalliques, véritables composés d'addition, chez certains desquels on observe la formation de bases complexes, dont quelques-unes n'ont pu être isolées jusqu'ici. A cet égard, le mercure occupe une place à part dans la série des métaux; il n'en est que plus intéressant.

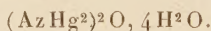
Ce travail a été commencé au Collège de France, au Laboratoire de mon regretté maître Marcelin Berthelot. J'ai pu le continuer à la Station de Recherches du Collège de France, grâce à l'obligeance de mes deux maîtres, MM. A. Müntz et Daniel Berthelot, qui ont bien voulu m'en faciliter l'exécution et auxquels j'adresse ici mes sentiments de reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE.

Études sur la base ammoniomercurique et ses hydrates.

Lorsqu'on traite l'oxyde mercurique jaune récemment préparé, non séché ou tout au plus séché dans le vide à la température ordinaire, par de l'ammoniaque en dissolution aqueuse, il se transforme *instantanément* en un corps jaune répondant à la composition $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}, n\text{H}^2\text{O}$, véritable hydrate de l'oxyde de dimercuriammonium.

Ce corps, lavé rapidement à l'alcool, puis à l'éther, suivant les indications de Gerresheim, séché dans l'air sur des plaques poreuses, en évitant la présence de l'acide carbonique, a pour composition



Lorsqu'on traite dans les mêmes conditions l'oxyde jaune de mercure séché à 100° - 120° ou l'oxyde rouge cristallisé, on constate que la formation du composé $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}, n\text{H}^2\text{O}$ est plus lente, et, dans le cas de l'oxyde rouge en particulier, la transformation ne se fait qu'après plusieurs mois. Les corps ainsi obtenus n'ont pas le même aspect, la base provenant de l'oxyde jaune a une couleur jaune serin, elle paraît formée par de petits cristaux d'une extrême ténuité, si ténus même que, dans certains cas, il est difficile d'affirmer l'état cristallin du corps, cela d'autant plus qu'il a été formé rapidement par l'emploi d'ammoniaque concentrée.

Ce fait est général; on l'observe, par exemple, dans la formation du sulfate de baryte, de l'oxalate de chaux, etc.; à partir de solutions concentrées, ces précipités considérés comme amorphes sont, en réalité, cristallisés; mais ces cristaux sont d'une ténuité extrême et difficilement reconnaissables au microscope. Certains auteurs admettent

même que ce passage à l'état cristallin est précédé par la formation d'un état colloïdal, état qui peut demeurer stable dans certaines conditions (SO^4Ba : Recoura). Sans insister autrement sur ces notions, j'ai cru bon de les rappeler, car c'est dans ces conditions particulières que se séparent le plus souvent les divers corps que j'ai étudiés.

La base provenant de l'oxyde rouge a conservé la forme cristalline de l'oxyde, ainsi que Millon l'a signalé. Le contact de l'oxyde rouge avec l'ammoniaque a été de 18 mois.

Voici les résultats analytiques :

	Trouvé.		Calculé pour (AzHg^2) ^2O , 4 H^2O .
	Base de l'oxyde jaune.	Base de l'oxyde rouge.	
Hg.	87,2 (moy. 5 déterm.)	87,8 (2 déterm.)	87,3
Az.	3,04 (moy. 5 déterm.)	3,04 (2 déterm.)	3,05
H^2O	7,62 (2 déterm.)	7,58 (2 déterm.)	7,86

Dans ces analyses et dans toutes celles qui sont données au cours de ce travail, le mercure est dosé à l'état de sulfure, et l'azote par distillation à l'état d'ammoniaque, une fois le mercure séparé. On a aussi dosé l'azote à l'état gazeux en volume.

Malgré les précautions prises, cette base contient toujours une certaine quantité de carbonate variant de 0,05 à 0,3 pour 100, constaté en dosant l'eau dans le corps en présence d'oxyde de cuivre et d'argent; on recueille toujours un peu d'acide carbonique.

Ce corps est identique à celui obtenu par Gerresheim (*Ann. Chem. und Ph. Liebig*, 1879, p. 195-373).

ÉTUDES SUR LES HYDRATES. — Millon a signalé l'existence

d'une base à $5\text{H}^2\text{O}$, et entre cet hydrate à $5\text{H}^2\text{O}$ et le corps anhydre $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$ de Weyl, les auteurs ont décrit les hydrates intermédiaires $(\text{AzHg}^2)^2\text{O} + 1, 2, 3$ et $4\text{H}^2\text{O}$.

Sur ce point, les données sont des plus contradictoires. C'est ainsi que pour les uns, l'hydrate à $1\text{H}^2\text{O}$ s'obtient en déshydratant à 80° celui à $3\text{H}^2\text{O}$ dans un courant d'ammoniac sec; l'hydrate à $2\text{H}^2\text{O}$ de Millon, en chauffant l'hydrate à $5\text{H}^2\text{O}$ à 130° , etc.

Il m'a paru nécessaire de reprendre cette étude en partant de l'hydrate à $4\text{H}^2\text{O}$ de Gerresheim, stable à la température ordinaire dans l'air humide légèrement ammoniacal.

Hydrate à $5\text{H}^2\text{O}$ de Millon. — Le corps



abandonné en atmosphère saturée de vapeur d'eau et exempt de CO^2 à une température voisine de zéro, ne fixe pas d'eau après 8 jours. L'hydrate à $5\text{H}^2\text{O}$, s'il existe, est donc instable dans ces conditions.

Hydrate à $1\text{H}^2\text{O}$. — Si l'on place la même base à $4\text{H}^2\text{O}$ dans le vide sec, en présence d'anhydride phosphorique, le corps jaune devient brun, et, quand sa masse demeure fixe, elle ne répond qu'approximativement à $(\text{AzHg}^2)^2\text{O} + \text{H}^2\text{O}$. On constate, en effet, que le corps a perdu une certaine quantité d'azote qui, dans un essai, s'est élevé au huitième de la quantité totale contenue dans le corps. Le fait avait été signalé depuis longtemps par Weyl, puis contredit par Rammelsberg. La perte d'azote à l'état d'ammoniaque est réelle dans ces conditions, et l'on doit considérer le composé $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}, 4\text{H}^2\text{O}$ comme n'existant à la température ordinaire qu'en présence d'une phase vapeur formée d'eau et d'ammoniaque dans laquelle l'ammoniaque est en très petite quantité, ce

qui n'est pas fait pour simplifier l'étude de ces composés. Le départ de l'eau et de l'azote, ou mieux de l'ammoniaque, est simultané; le fait est intéressant à connaître pour les auteurs qui s'occupent de la constitution de ces corps; il ne semble pas qu'on s'en soit préoccupé.

Si, au contraire, on place le corps $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}, 4\text{H}^2\text{O}$ sous pression très réduite en présence de baryte anhydre, en prenant la précaution de maintenir une légère tension de gaz ammoniac, à l'aide d'une petite dose d'un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de baryte, on constate qu'à l'équilibre on tombe sur le corps $(\text{AzHg}^2)^2\text{OH}^2\text{O}$.

On obtient le même composé en chauffant la base à $4\text{H}^2\text{O}$ dans un courant d'ammoniac sec entre 40° - 50° , ce qui montre que le $(\text{AzHg}^2)^2\text{OH}^2\text{O}$ est stable à cette température.

Analyses.	Trouvé.		Calculé pour $(\text{AzHg}^2)^2\text{OH}^2\text{O}$.
	Base de l'oxyde jaune.	Base. de l'oxyde rouge.	
Hg....	92,5	93,00	92,8
	92,6	92,8	
	92,5		
	Moy. : 92,5		
Az....	3,20	3,00	3,24
	3,16		
	Moy. : 3,18		
H ² O ..	1,85		2,08
	1,80		
	1,96		
	1,90		
	Moy. : 1,8		

Le corps brun ainsi obtenu est stable dans l'air sec à la température ordinaire 10° - 20° , et jusqu'à 50° il n'a aucune tension de vapeur, il ne perd plus d'ammoniaque. La disparition de $3\text{H}^2\text{O}$ a donc rendu l'azote du corps fixe et non susceptible de s'éliminer à la température ordinaire sous forme d'ammoniaque.

Ainsi, lorsque le corps contient de l'eau, il est facilement décomposable. Cette eau, une fois éliminée, en lui

maintenant son azote, cet azote est stable à la température ordinaire. La quantité d'ammoniaque qui se dégage dans ces conditions est variable et ne répond à aucune proportion définie; il ne semble donc pas en résulter de composé intermédiaire, comme on l'a prétendu.

Si l'on abandonne le composé $(\text{AzHg}^2)^2\text{OH}^2\text{O}$ dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau sous une tension de 10^{mm} environ en l'absence de gaz carbonique à des températures de 10° à 20° , il redevient jaune serin, d'autant plus rapidement qu'il a été préparé à plus basse température; et, quand le corps ne change plus de poids dans ces conditions, il répond à la composition $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}, 4\text{H}^2\text{O}$:

	Trouvé.
Hg.....	87,1
Az.....	3,02
H ² O.....	7,7

La transformation se fait rapidement: ainsi, 4^s à 5^s de monohydrate donnent, du jour au lendemain, l'hydrate à $4\text{H}^2\text{O}$, sans qu'on puisse saisir en aucun cas la formation d'hydrates intermédiaires.

Ces résultats permettent de conclure à l'existence très probable de l'hydrate $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}, 4\text{H}^2\text{O}$, que Gerresheim a obtenu cristallisé, et à l'existence certaine de l'hydrate $1\text{H}^2\text{O}$. Quant aux hydrates intermédiaires décrits, leur existence est des plus douteuses, d'autant que certains auteurs prétendent les avoir obtenus à des températures supérieures à 50° , ce qui est en contradiction avec les faits que j'ai observés.

Base anhydre $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$. — Au-dessus de 50° , l'hydrate à $1\text{H}^2\text{O}$ présente une légère tension; à 80° la décomposition est nette, et, traité par un courant d'air sec privé de gaz carbonique, il fournit de l'eau et de l'ammoniaque. Pour le déshydrater pratiquement, il suffit de

le soumettre à un courant d'ammoniac sec à 100° - 110° ; on recueille la dernière molécule d'eau et l'on obtient ainsi la base anhydre de Weyl $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$ ⁽¹⁾ que j'ai préparée également suivant les indications de cet auteur en faisant passer un courant d'ammoniac sec à 110° sur l'oxyde jaune. La réaction se fait d'autant plus rapidement que l'oxyde originel a été moins chauffé. Quelques auteurs ont proposé de porter la température à 150° et 170° ; l'opération n'est pas à conseiller, car, d'une part, on augmente les risques d'explosion et, d'autre part, j'ai reconnu que, vers 130° , le $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$ commence à se décomposer lentement, en donnant du mercure et de l'azote.

Le fait est facilement mis en évidence en dissolvant le corps obtenu par chauffage de 4 ou 5 heures à 130° dans le cyanure de potassium; il laisse alors un dépôt insoluble de mercure; on peut ainsi déceler la plus petite décomposition. Par l'acide chlorhydrique à chaud, on constate qu'il ne se dissout pas intégralement; il y a formation de calomel. Enfin, en le chauffant en tube vide muni d'un manomètre, on constate, à condition de prolonger le chauffage quelques heures, le dégagement d'azote. A 150° la décomposition est nette et se fait plus rapidement.

Voici les résultats de l'analyse du composé $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$ obtenu à partir de l'oxyde jaune :

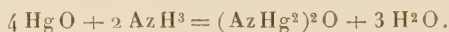
Analyse.	Trouvé.	Calculé.
Hg.....	94,35 (2 exp.)	94,7
Az.....	3,35	3,31
H ² O.....	0,07	0,00
CO ²	0,15	0,00

Malgré les précautions prises, le corps contient une petite quantité de carbonate. Néanmoins, les résultats sont suffisamment en accord avec le calcul.

(1) *An. Ph. Chem. Pogg.*, t. CXXI, 1864 et 1867.

On sait que le $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$ est un corps facilement explosible ; celui obtenu en partant de l'oxyde jaune explose par le plus petit frottement. L'hydrate $(\text{AzHg}^2)^2\text{OH}^2\text{O}$ lui-même explose par l'effet d'un léger choc ; frottement avec un crayon ou un agitateur.

Dans le but de comparer les deux corps provenant des oxydes jaune et rouge, j'ai voulu préparer la base anhydre en partant de l'oxyde rouge cristallin, sur lequel j'ai fait passer un courant de AzH^3 sec à 110° , le corps avait conservé la forme des cristaux de l'oxyde originel, et j'ai pu constater que la variation de poids obtenu correspondait à peu près à la réaction



J'avais opéré sur environ 16^g d'oxyde, au moment où je transvasais avec beaucoup de précaution le corps du tube en U où il se trouvait dans un flacon, afin d'en faire l'analyse, il a explosé spontanément avec une grande violence, me causant quelques blessures. J'ai dû renoncer pour la sécurité du matériel et pour ma propre sécurité à poursuivre l'étude de ce dérivé de l'oxyde rouge.

J'attribue cette explosion spontanée au choc de deux cristaux au moment du transvasement. Quoi qu'il en soit je suis porté à croire que les azotures de mercure, obtenus par chauffage de l'oxyde mercurique dans l'ammoniac, signalés par Hirzel ⁽¹⁾ et Plantamour ⁽²⁾, considérés comme explosifs violents, ne sont pas des azotures, mais bien le composé $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$ plus ou moins souillé de mercure libre.

Le $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$, abandonné dans l'air contenant de la vapeur d'eau sans acide carbonique, s'hydrate très lentement. Il se différencie en cela de son hydrate à $1\text{H}^2\text{O}$,

⁽¹⁾ *Ann. Chem. und Ph. Liebig*, t. LXXXIV, 1852.

⁽²⁾ *Bib. Genève*, t. XXXII, 1841.

lequel se transforme rapidement dans l'hydrate à $4\text{H}^2\text{O}$. Il fixe l'acide carbonique très rapidement et devient blanc; la croûte de carbonate superficiel le protège de l'action ultérieure du gaz carbonique et même de l'action de l'eau. J'ai pu plonger ce corps, blanchi à la surface, dans l'eau liquide du jour au lendemain; retiré après ce temps et séché à l'air, le corps explosait encore par un léger frottement, preuve que le noyau était encore formé du composé anhydre, car le carbonate est stable.

Dans le but d'obtenir le radical hypothétique AzHg^2 , j'ai fait passer sur l'oxyde $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$ un courant d'hydrogène à 100° - 110° . Il n'y a pas d'action; en élevant la température, le corps explose. Toutefois, dans un des essais tentés, j'ai pu chauffer dans l'hydrogène le corps au-dessus de 150° sans qu'il explose; il a produit du mercure libre; l'azote s'est dégagé et j'ai pesé l'eau recueillie. Le poids de ce corps était de $1^{\text{g}},7595$; il a fourni $0^{\text{g}},0345$ d'eau. La quantité théorique pour ce poids de substance est $0^{\text{g}},037$. Cet essai m'a au moins servi à doser l'oxygène dans ce composé, mais je n'ai jamais pu obtenir le radical AzHg^2 .

Action de l'eau sur la base $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}, 4\text{H}^2\text{O}$. — A froid, l'eau est sans action sur la base; celle-ci est stable en présence d'eau privée de gaz carbonique. Il n'en est plus de même quand on élève la température à 100° . La décomposition de la base, quoique lente, est complète; l'ammoniaque se dégage et il reste de l'oxyde de mercure.

Une précaution est nécessaire pour effectuer la décomposition, c'est d'opérer à l'abri de l'acide carbonique. Il suffit pour cela d'introduire la base et l'eau privée de ce gaz, par ébullition dans le vide, dans un ballon à distillation de Wurtz, muni d'un réfrigérant. En opérant sur un poids déterminé de substance, on recueille l'ammoniaque dans le distillat et l'on constate, une fois que l'eau qui distille

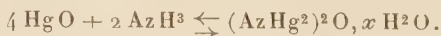
est neutre, que la quantité d'azote recueillie représente 96 à 98 pour 100 de l'azote contenue dans le corps. En recueillant des fractions d'égal volume du distillat, pour suivre le dégagement d'ammoniac, on constate qu'il est continu et qu'il ne se forme pas de composé intermédiaire. Le déficit d'azote est attribuable à la présence constante de petites quantités de carbonate contenues dans la base originellement.

Si l'on effectue le traitement à l'air libre, la base se carbonate à mesure, et la décomposition paraît se limiter, ce qui a été constaté par certains opérateurs. Il est facile de voir que cette limite est variable, d'une expérience à l'autre, suivant que les conditions favorisent cette carbonatation. Le carbonate formé est d'une part beaucoup moins décomposable ; il assure une stabilité relativement plus grande, et, comme il englobe les particules de base, il diminue considérablement l'action décomposante de l'eau.

J'ai pris soin de vérifier que cette décomposition de la base par l'eau s'effectue aussi bien en vase de platine, et que l'alcalinité du verre n'intervient pas.

L'oxyde de mercure qui se sépare dans ces conditions a un aspect particulier ; il est cristallin, de couleur brune, qui ne rappelle ni celle de l'oxyde jaune, ni celle de l'oxyde rouge ; elle se rapproche de celle que prend l'oxyde rouge quand on le chauffe à une température de 300°-400°. L'oxyde ainsi formé adhère fortement aux parois du vase et l'on ne peut l'obtenir qu'en opérant sur de petites quantités de base : 0^g,5 à 1^g au plus. Les cristaux paraissent appartenir au système hexagonal.

Il est à présumer que la décomposition de la base par l'eau est limitée et qu'il s'agit de la réaction réversible



En soumettant à une température de 100°, en vases clos, la base au contact de l'eau et en prolongeant ce contact

pendant des temps différents, j'ai trouvé qu'après 3, 5, 8 et 15 heures, la concentration en ammoniaque de la solution était à peu près constante et voisine de 0^g,030 par litre, concentration très faible, ce qui ne permet pas de faire une étude précise de la question.

Par refroidissement l'ammoniaque se combine à HgO mais très lentement. Le fait s'explique, étant donné la forme prise par l'oxyde de mercure. Si l'on met la forme particulière d'oxyde de mercure signalée, en présence d'ammoniaque concentrée, on constate que la formation de la base est très lente, et que cet oxyde se comporte vis-à-vis de l'ammoniaque comme l'oxyde rouge.

En présence de ces difficultés, je n'ai pu pousser plus loin l'étude de cette réaction qui paraît bien régée par un équilibre à 100°.

L'action de l'eau à 100° sur la base à 1H²O est la même mais elle est plus lente.

Action de la potasse sur la base à 4H²O. — A froid, la potasse, quelle que soit sa concentration, est sans action sur la base. A chaud, il n'en est pas de même. J'ai été amené à étudier cette réaction, parce que Gerresheim a prétendu qu'il se produisait un dédoublement avec formation d'azoture de mercure. Quoique le fait fût surprenant, j'ai voulu le vérifier, d'autant que Millon ⁽¹⁾ et d'autres auteurs avec lui ont prétendu que la potasse ne décomposait la base que partiellement. Il paraissait intéressant de trouver ce composé intermédiaire.

J'ai constaté qu'à chaud la base est entièrement décomposée par la potasse concentrée ou non; il se dégage de l'ammoniac et l'oxyde mercurique a la même forme que celui qu'on obtient dans la décomposition par l'eau. Pour constater le fait facilement, il faut opérer avec une petite

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XVIII, 1846.

quantité de base et éviter les carbonates et l'acide carbonique. A cette condition, en recueillant les fractions de distillat successives d'égale volume, on constate un dégagement décroissant continu et total de l'azote à l'état d'ammoniac, preuve qu'il ne se forme pas de composé intermédiaire.

Si l'on traite une masse de 15% à 20% de substance par la potasse concentrée, le corps passe du jaune au brun, en prenant des teintes intermédiaires. Si l'on examine le produit à un moment quelconque de l'action, on constate au microscope qu'il est formé d'un mélange de cristaux de HgO et de granules de la base inattaquée. D'ailleurs l'analyse des produits bruts conduit aux mêmes conclusions. L'acide chlorhydrique dissous fait disparaître instantanément l'oxyde de mercure HgO ; il reste la base qui se dissout plus ou moins vite en se décomposant. En dosant le mercure et l'azote dans un des mélanges, j'ai trouvé comme composition centésimale $\text{Hg} = 90,3$; $\text{Az} = 0,79$. Supposons ce mélange formé par unité de masse de $x\text{HgO}$ et de $y(\text{AzHg}^2)^2\text{O}, 4\text{H}^2\text{O}$; on a pour l'élément Hg

$$0,926 x + 0,873 y = 0,903,$$

pour l'élément Az

$$0,0305 y = 0,079,$$

d'où l'on tire

$$x = 0,73, \quad y = 0,26;$$

on en déduit

$$x + y = 0,99,$$

preuve que l'hypothèse est fondée aux erreurs expérimentales près.

Donc dans l'action de la potasse sur la base $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}, 4\text{H}^2\text{O}$, la décomposition est totale et inverse de l'équation génératrice de formation ; il ne se forme pas de produits intermédiaires ni d'azote de mercure.

Action de l'ammoniaque liquéfié et sous pression sur la base ammonio-mercurique. — L'intérêt qui s'attache à l'étude de l'action de l'ammoniaque sur la base ammonio-mercurique résulte du fait que j'ai pu isoler en partant de ses dérivés chlorés et bromés des composés d'addition du genre $(\text{AzHg}^2\text{X})^2\text{AzH}^3$ et $(\text{AzHg}^2\text{X})\text{AzH}^3$; X désignant un halogène, il était donc naturel de se demander s'il n'existait pas un oxyde de dimercurammonium ammoniacal correspondant.

J'ai mis l'oxyde jaune et les composés $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$, $4\text{H}^2\text{O}$ et $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$ en contact d'ammoniac liquéfié, en tubes scellés vers une température voisine de 15° . L'ammoniac était en excès, environ 5^g à 6^g pour 2^g à 3^g de corps solides. Cet ammoniac avait été préalablement séché sur la potasse fondue et redistillé.

D'une façon générale, sauf pour le composé $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$, pour lequel il n'y a pas de changement de teinte, les divers corps prennent une teinte uniforme grenat, qu'il s'agisse de l'oxyde jaune, de la base à $4\text{H}^2\text{O}$ jaune serin, ou de la base à $1\text{H}^2\text{O}$ couleur marron; il y a donc indice d'une action.

En dégageant après 4 ou 5 jours de contact l'ammoniac libérable à -21° , ébullition du chlorure de méthyle, et examinant la composition du résidu, j'ai constaté un départ d'eau et un enrichissement en azote, mais tous ces corps sont instables. A zéro ils ont déjà une tension notable, et des essais que j'ai tentés je ne saurais tirer aucune conclusion certaine.

Je ne retiendrai que deux faits : 1^o le $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$ a été sans action sur AzH^3 ; 2^o le $(\text{AzHg}^2)^2\text{OH}^2\text{O}$ brun est devenu grenat, et, en éliminant l'ammoniac en excès, qui s'est dégagé en maintenant le corps à -21° pendant deux jours, j'ai constaté que le résidu solide, stable à -21° sous une pression voisine de 76^{cm} de mercure, ne contenait qu'une petite quantité d'eau et qu'il avait pour com-

position centésimale

	Trouvé.	Calculé pour (AzHg ²) ² O AzH ³ .
Hg.....	92,5	92,9
Az.....	4,5	4,9

L'eau a été éliminée en présence de l'ammoniac en excès.

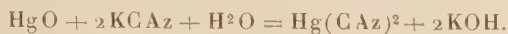
Le changement de couleur et le départ de l'eau sont des indices qui permettent de supposer l'existence d'un oxyde de dimercuriammonium ammoniacal, mais je ne saurais les considérer comme une preuve. Je fais donc toutes réserves sur l'existence de pareils composés.

Déterminations thermochimiques relatives à la base et à ses hydrates. — Les composés de dimercuriammonium, bases ou sels, sont presque insolubles dans l'eau, les solvants ou dans les acides étendus; pour en faire l'étude thermochimique, il m'a fallu trouver un dissolvant presque instantané de ces composés conduisant à un état final parfaitement déterminé. C'est le cyanure de potassium qui m'a donné les meilleurs résultats.

Il m'a fallu d'abord constater la nature de l'état final dans les conditions de concentration où je me suis placé : $\text{KCAz} = 2^1$. J'ai dissous un poids déterminé de base à $4\text{H}^2\text{O}$ dans un excès de solution de cyanure de potassium, et j'ai déterminé l'alcalinité résultante après dissolution; j'ai ainsi trouvé que cette alcalinité équivalait à $5\text{SO}^4, \text{H}^2$ pour une molécule de base $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$ dissoute; d'autre part, en abandonnant une solution semblablement préparée en vase clos, en présence d'un volume connu de SO^4H^2 titré, j'ai constaté qu'il prenait une quantité d'ammoniaque équivalente à SO^4H^2 , et la liqueur résiduelle n'avait plus qu'une alcalinité équivalente à 4SOH^2 , correspondant à 8KOH , toujours pour une molécule $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$.

La décomposition s'effectuait donc suivant l'équation
 $(\text{AzHg}^2)^2\text{O} + 7\text{H}^2\text{O} + 8\text{KCAz} = 4\text{Hg}(\text{CAz})^2 + 2\text{AzH}^3 + 8\text{KOH}.$

De même j'ai vérifié l'exactitude de la réaction



Ceci posé, j'ai fait les mesures calorimétriques en dissolvant les divers corps étudiés dans le cyanure de potassium, et je me suis servi de réactions annexes nécessaires pour former les cycles; réactions pour lesquelles les chaleurs mises en jeu ont été prises dans l'Ouvrage de Berthelot : *Thermochimie (Données et Lois numériques)* (1897).

Chaleur de formation à partir des éléments. — Premier système de cycles.

Réaction effectuée vers 15°, concentration dans l'état final

$$(\text{Hg} = 200) = 12^1,$$

$(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$ dissous dans 24KCAz ($\text{KCAz} = 2^1$) + q_1 .

$$4\text{HgO} + 24\text{KCAz} + q_2.$$

État initial :

$$\text{Az}^2 + 4\text{Hg} + 4\text{O} + 3\text{H}^2 + 24\text{KCAz diss.} + 4\text{H}^2\text{O}.$$

État final :

$$4\text{HgCy}^2, x\text{KCAz} + (16 - x)\text{KCAz} + 8\text{KOH} + 2\text{AzH}^3.$$

Premier cycle.

$$\text{Az}^2\text{gaz.} + 4\text{Hg liq.} + \text{O gaz.} = (\text{AzHg}^2)^2\text{O sol.} + x,$$

$$3\text{H}^2\text{gaz.} + 3\text{O gaz.} = 3\text{H}^2\text{O liq.} + q_5,$$

$$(\text{AzHg}^2)^2\text{O sol.} + 24\text{KCAz diss.} + 7\text{H}^2\text{O} = + q^2.$$

Deuxième cycle.

$$4\text{Hg liq.} + 4\text{O gaz.} = 4\text{HgO sol.} + q_3,$$

$$4\text{HgO sol.} + 24\text{KCAz diss.} + 4\text{H}^2\text{O} = + q_2,$$

$$\text{Az}^2\text{gaz.} + 3\text{H}^2\text{gaz.} = 2\text{AzH}^3\text{diss.} + q_4,$$

On a

$$x + q_1 + q_3 = q_2 + q_3 + q_4;$$

$$q_1 = +151^{\text{Cal}}, 0; \quad q_2 = +154^{\text{Cal}}, 6; \quad q_3 = 4 \times 21, 5 = +86^{\text{Cal}}, 5;$$

$$q_4 = 2 \times 21, 0 = 42^{\text{Cal}}, 0; \quad q_5 = 3 \times 69, 0 = +207^{\text{Cal}}, 0.$$

On tire de là

$$x = -75^{\text{Cal}}, 4.$$

Deuxième système de cycles :

État initial :



État final :



On a

Premier cycle.

$$\text{Az}^2 \text{gaz.} + 4 \text{Hg liq.} + \text{O gaz.} = (\text{Az Hg}^2)^2 \text{O sol.} + x,$$

$$4 (\text{CAz})^2 \text{gaz.} + 4 \text{H}^2 \text{gaz.} = 8 \text{CAz H diss.} + q_5,$$

$$8 \text{CAz H diss.} + 8 \text{KOH diss.} = 8 \text{KCAz diss.} + 8 \text{H}^2 \text{O liq.} + q_6,$$

$$(\text{Az Hg}^2)^2 \text{O sol.} + 8 \text{H}^2 \text{O} + 24 \text{KCAz} = q_1.$$

Deuxième cycle.

$$4 \text{Hg liq.} + 4 (\text{CAz})^2 \text{gaz.} = 4 \text{Hg} (\text{CAz})^2 \text{diss.} + q_3,$$

$$2 \text{Az gaz.} + 3 \text{H}^2 \text{gaz.} = 2 \text{Az H}^3 \text{diss.} + q_4,$$

$$\text{H}^2 \text{gaz.} + \text{O gaz.} = \text{H}^2 \text{O liq.} + q_7,$$

$$4 \text{Hg} (\text{CAz})^2 \text{diss.} + 16 \text{KCAz diss.} + 8 \text{KOH diss.}$$

$$= 4 \text{Hg} (\text{CAz})^2 x \text{KCAz} + 8 \text{KOH diss.} + (16 - x) \text{KCAz} + q_2.$$

On a

$$x + q_1 + q_3 + q_6 = q_2 + q_3 + q_4 + q_7;$$

$$q_1 = +151^{\text{Cal}}, 0; \quad q_2 = +52^{\text{Cal}}, 4; \quad q_3 = 8, 4 \times 4 = +33^{\text{Cal}}, 6;$$

$$q_4 = +42^{\text{Cal}}, 0; \quad q_5 = 4 \times 21, 1 = +84^{\text{Cal}}, 4;$$

$$q_6 = 8 \times 2, 96 = +23^{\text{Cal}}, 8; \quad q_7 = +69^{\text{Cal}}, 0;$$

d'où l'on tire

$$x = -75^{\text{Cal}}, 3.$$

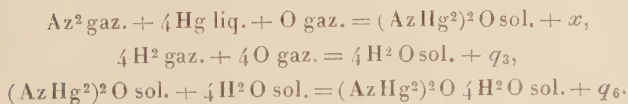
On voit donc qu'en faisant intervenir une série de réactions variées, dont les mesures ont été faites par des opérateurs différents, on arrive, comme valeur de la chaleur de formation de la base anhydre à partir des éléments, à deux valeurs concordantes.

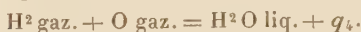
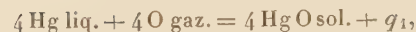
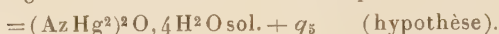
Ces déterminations de la chaleur de formation sont faites par une méthode indirecte, dans laquelle les réactions de formation des composés étudiés n'interviennent pas dans les mesures. J'ai pu, après une série d'essais, réaliser, au sein du calorimètre et dans un temps suffisamment court, la réaction génératrice de la base ammonio-mercurique, c'est-à-dire l'action de l'oxyde jaune de mercure sur l'ammoniaque.

J'ai pu en déduire la chaleur de formation de la base anhydre à partir des éléments; mais, pour cela, il m'a fallu faire une hypothèse que l'étude antérieure des composés hydratés de la base semble autoriser. J'ai, en effet, admis que dans l'action de l'ammoniaque sur l'oxyde mercurique, le corps qui se sépare à l'état solide répond à $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}, 4\text{H}^2\text{O}$.

J'ai vérifié au préalable que la quantité de chaleur dégagée dans l'action de 4HgO sur 2AzH^3 ne varie pas avec la concentration, du moins à partir de $\text{AzH}^3 = 2^1$, comme concentration moyenne. J'ai constaté, de plus, que cette quantité de chaleur ne varie pas, si, au lieu de mettre les corps en présence dans le rapport $4\text{HgO} + 2\text{AzH}^3$, on les met dans le rapport $4\text{HgO} + n\text{AzH}^3$, $8 > n > 2$; c'est-à-dire, si l'on opère la réaction en présence d'un excès d'ammoniaque, dans les conditions de concentration spécifiées.

Premier cycle.



Deuxième cycle.*Mesure directe :*

On a

$$x + q_3 + q_6 = q_1 + q_2 + q_4 + q_5,$$

d'où

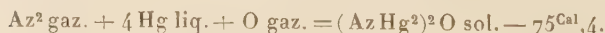
$$x = -76^{\text{Cal}},6;$$

$$q_1 = 86^{\text{Cal}},0; \quad q_2 = 42^{\text{Cal}},0; \quad q_4 = 69^{\text{Cal}},0; \quad q_5 = 13^{\text{Cal}},4;$$

$$q_3 = 4 \times 70,4 = 281^{\text{Cal}},6; \quad q_6 = 5^{\text{Cal}},4.$$

On obtient donc, pour la chaleur de formation à partir des éléments, un nombre assez voisin de celui obtenu par la méthode indirecte; je suis porté à croire que le nombre $76^{\text{Cal}},6$ est le moins satisfaisant, d'abord parce qu'il résulte d'une hypothèse qui n'est peut-être pas absolument vérifiée; puis, la transformation d'un solide en un autre solide au contact d'un liquide peut très bien ne pas toujours être totale, quelles que soient les précautions prises, il peut arriver que de petites parcelles d'oxyde mercurique n'aient pas subi la transformation. On peut, d'ailleurs, d'après les données relatives à la dissolution de la base à $4 \text{ H}^2 \text{ O}$ dans le cyanure de potassium, calculer la quantité de chaleur mise en jeu dans l'action de 4 Hg O sur 2 Az H^3 dissous pour former cette base. On arrive ainsi à une valeur de $+14^{\text{Cal}},4$, qui montre que l'écart obtenu entre les deux expériences pour x résulte bien de la valeur de q_5 mesurée directement.

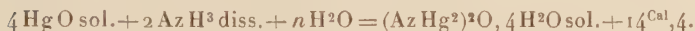
J'adopterai donc, pour chaleur de formation à partir des éléments,



Ce corps rentre donc dans la catégorie des composés endothermiques, ce qui explique en partie son instabilité relative et sa nature explosive. Je rappelle que le fulminate de mercure, de constitution complètement différente, est formé à partir des éléments avec une absorption de $62^{\text{Cal}},9$.

La fixation de l'eau sur la base anhydre donne lieu à un dégagement de chaleur assez notable qui en assure la stabilité. On constate cependant que le $(\text{AzHg}^2)^2\text{OH}^2\text{O}$ est encore explosif sous l'influence d'un léger choc, mais l'hydrate jaune à $4\text{H}^2\text{O}$ n'explose pas par le choc.

Chaleur de formation des hydrates. — La formation de la base hydratée à partir de l'oxyde de mercure et de l'ammoniaque dégage environ $14^{\text{Cal}},0$:



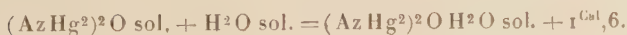
C'est une réaction fortement exothermique. J'ai rappelé dans ce qui précède qu'en élevant la température et en maintenant la base au contact de l'eau, on régénère l'oxyde mercurique et l'ammoniaque. Ce fait est en accord avec la loi du déplacement de l'équilibre.

Pour déterminer la chaleur dégagée dans la fixation de l'eau sur la base, j'ai eu recours à la dissolution dans le cyanure de potassium en excès constant.

Voici les résultats expérimentaux : $t = 15^\circ$; concentration dans l'état final $\text{Hg} = 200 = 12^1$.



On en déduit par le calcul les chaleurs de fixation de l'eau :



L'effet thermique est faible, quoique réel. La formation du même composé à partir de l'eau liquide dégage $3^{\text{Cal}},0$ et, à partir de l'eau à l'état de vapeur, $+12^{\text{Cal}},7$.

En appliquant à ce corps la relation de M. de Forcrand, relative aux hydrates $\frac{Q}{T} = 30$, on trouve $T = 430^{\circ}$ abs., soit 157°C ; pratiquement, le corps a une tension de vapeur déjà sensible vers 80° , et on le déshydrate bien entre 100° et 110° , ce qui est en accord avec les indications fournies par le calcul.

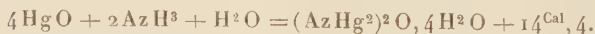
Des résultats précédents on déduit que



dégage $3^{\text{Cal}},9$, soit en moyenne $+1^{\text{Cal}},3$ par molécule d'eau fixée : $+3\text{H}^2\text{O}_{\text{liq.}} = 7^{\text{Cal}},8$.

La quantité moyenne de chaleur dégagée pour $1\text{H}^2\text{O}$ fixée, soit $+1^{\text{Cal}},3$ pour les trois dernières molécules d'eau, est un peu inférieure à la valeur $1^{\text{Cal}},6$, trouvée pour la fixation de la première molécule d'eau, ce qui est conforme à une règle générale connue, quoique la précision des résultats ne permette guère de compter sur plus de $0^{\text{Cal}},1$.

Si l'on admet que l'hydrate à $4\text{H}^2\text{O}$ est le seul stable en présence de l'eau, on arrive à cette conclusion que la fixation de $4\text{H}^2\text{O}$ liquide sur $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$ dégage $10^{\text{Cal}},8$; il en résulte que dans la réaction génératrice



Si l'on suppose que l'eau qui se combine à la base et assure sa stabilité se sépare dans l'état liquide, le dégagement de chaleur n'est plus que de $14,4 - 10,8 = 3^{\text{Cal}},6$.

C'est la chaleur due à l'hydratation qui semble être prépondérante dans le dégagement de chaleur total observé et qui favorise la réaction.

Par conséquent, en ce qui concerne les hydrates,

j'admettrai l'existence de l'hydrate à $1\text{H}^2\text{O}$ et celui d'un hydrate supérieur. J'ai admis que c'était l'hydrate à $4\text{H}^2\text{O}$, en raison des expériences rapportées, qui confirment les conclusions de Gerresheim; mais, si je considère son existence comme très probable, je ne saurais prétendre l'avoir démontrée.

Quant aux hydrates à 2, 3, $5\text{H}^2\text{O}$, leur existence est à démontrer, et elle est peu probable.

DEUXIÈME PARTIE.

Dérivés chlorés de dimercuriammonium.

Suivant la notation admise par Rammelsberg ⁽¹⁾ et Pesci ⁽²⁾, je formulerai ces corps en y faisant figurer le radical AzHg^2 , ce qui établit une distinction entre deux formes de l'azote combiné : l'une labile, l'autre plus intimement liée au mercure ainsi que Pesci l'a démontré et comme je l'ai vérifié.

Les dérivés chlorés du dimercuriammonium les plus étudiés sont ceux qui prennent naissance dans l'action de l'ammoniaque sur le chlorure mercurique.

Lorsqu'on opère en présence d'un excès d'ammoniaque et suivant les concentrations réalisés, on obtient trois composés.

Le premier obtenu en solution concentrée AzHg^2Cl , $3\text{AzH}^4\text{Cl}$: composé blanc, qui est l'ancien précipité blanc fusible.

Le second AzHg^2Cl , AzH^4Cl : ancien chloramidure, qui dérive du précédent, par lavage à l'eau.

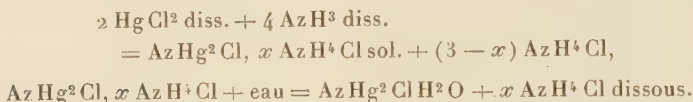
Le troisième $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$: dernier de la série, qui est

(¹) *Sitz. prüss. Akad.*, t. I, 388.

(²) *Gazzet. ch. ital.*, t. XIV, 1889; t. XX, 1890; t. XXI, 1891.

le terme final auquel on arrive, quand on épuise par l'eau les composés précédents ou leurs mélanges.

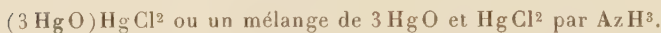
La réaction génératrice est



Je commencerai par l'étude du composé $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$. Lorsqu'on épuise par l'eau froide l'un des composés AzHg^2Cl , AzH^4Cl ou AzHg^2Cl , $3 \text{AzH}^4\text{Cl}$, on obtient un corps blanc qui répond à la composition $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$.

Si l'on effectue le lavage à l'eau chaude, le corps obtenu répond à la même composition, mais il est jaune crème.

On l'obtient également en traitant le composé



Ce composé peut être considéré comme un hydrate du chlorure de dimercuriammonium; mais cet hydrate est stable, si stable qu'on ne peut en séparer l'eau sans décomposer le corps lui-même, ce qui arrive si on le chauffe 5 à 6 heures à 130° . La décomposition est alors lente, mais elle peut être facilement mise en évidence en dissolvant le corps dans le cyanure de potassium; il reste du mercure non dissous.

Weyl ⁽¹⁾, Gerresheim ⁽²⁾ et Rammelsberg ⁽³⁾ ont prétendu obtenir le composé AzHg^2Cl ; c'est une erreur reconnue depuis par André ⁽⁴⁾, Hoffmann et Marburg ⁽⁵⁾ puis Ray ⁽⁶⁾, et ceux qui se sont occupés plus récemment de cette question.

⁽¹⁾ *An. Ph. Chem. Pogg.*, t. CXXXI, 1867.

⁽²⁾ *An. Ch. und Ph. Lieb.*, t. CXCIV, 1879.

⁽³⁾ *Loc. cit.*

⁽⁴⁾ *Bul. Soc. ch.*, t. II, 1889.

⁽⁵⁾ *An. Ch. und Ph. Lieb.*, t. CCCV, 1899.

⁽⁶⁾ *Z. anorg. Chem.*, t. XXXIII, 1903.

J'ai cherché à obtenir le composé AzHg^2Cl , mais toutes les tentatives faites; action de la chaleur, décomposition de sels doubles, etc., ne m'ont pas permis de l'isoler. Cette impossibilité d'éliminer l'eau du composé $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$, sans le décomposer, a conduit Hoffmann et Marburg à lui supposer une constitution $(\text{HgOHg})\text{AzH}^2\text{Cl}$ différente de celle admise par Rammelsberg et Pesci.

Je ne pense pas que cette hypothèse soit logique, ainsi que je le ferai voir dans la suite, et je me suis rattaché à la manière de voir de Rammelsberg et de Pesci.

L'analyse de ces composés est faite de la façon suivante : pour doser le mercure et l'azote, le corps est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué; on précipite le mercure par l'hydrogène sulfuré, et l'on dose l'azote à l'état d'ammoniaque par distillation.

Pour doser le mercure et le chlore, le corps est dissous à chaud dans un mélange d'ammoniaque et d'acide sulfurique; la dissolution effectuée, on précipite le mercure par l'hydrogène sulfuré et, dans la liqueur claire filtrée, on dose le chlore à l'état de AgCl en présence d'acide azotique. Le mercure est, dans ce traitement, transformé en un mélange de chlorure et de sulfate mercurique; le sulfate d'ammoniaque aide à la dissolution.

Voici les résultats analytiques pour le composé $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ obtenu en partant de $\text{HgCl}^2 + \text{AzH}^3$ ou de $(3\text{HgO})\text{HgCl}^2 + \text{AzH}^3$:

	Trouvé.		Calculé pour Az Hg ² Cl H ² O.
	Moy.		
Hg.....	$\left\{ \begin{array}{l} 85,6 \\ 85,4 \\ 85,5 \end{array} \right\}$	85,5	85,56
Az.....	3,10	3,10	3,00
Cl.....	$\left\{ \begin{array}{l} 7,5 \\ 7,5 \end{array} \right\}$	7,5	7,59

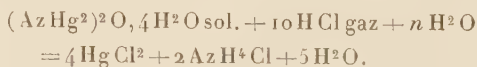
J'ai constaté la présence de l'eau par décomposition à 150° sans la doser.

Il m'a paru intéressant de comparer à ce chlorure de dimercuriammonium celui qu'on obtient dans l'action de l'acide chlorhydrique sur la base ammonio-mercurique. Rammelsberg (1) a prétendu que dans ces conditions il obtenait le AzHg^2Cl . Je n'ai pu, malgré tous les essais tentés, vérifier ce fait, et je suis porté à penser que le corps de Rammelsberg contenait encore de l'eau, ou que c'était un mélange contenant du mercure libre provenant de la décomposition par la chaleur du AzHg^2Cl hydraté.

Au sujet de l'action de l'acide chlorhydrique sur la base, il est nécessaire de faire une remarque préliminaire. Il ne faut employer que l'acide chlorhydrique dilué, ($\text{HCl} = 2^1$) par exemple, et en quantité équivalente, car si l'on emploie un acide en excès, ou plus concentré, en particulier un acide contenant HCl non hydraté qui agit, quoique en solution, comme HCl gazeux, on obtient un résultat tout différent.

En mettant l'hydrate $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}, 4\text{H}^2\text{O}$, finement broyé, en contact avec l'acide dilué, on obtient sans dissolution préalable un chlorure de dimercuriammonium hydraté. Tandis qu'au contact de l'acide concentré, on constate que le corps se dissout plus facilement à chaud, avec dégagement de chaleur et, si la solution est suffisamment concentrée, il se dépose des cristaux par refroidissement.

On constate que la base a été décomposée en donnant du chlorure mercurique et du chlorure d'ammonium suivant l'équation



(1) *Loc. cit.*

Le calcul indique en effet que la décomposition suivant cette équation donne lieu à un dégagement de chaleur de $+ 264^{\text{Cal}},4$, tandis qu'à partir de HCl dilué avec formation de $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$, la réaction ne dégage que $86^{\text{Cal}},4$. On s'explique donc qu'il soit impossible d'obtenir le chlorure de dimercuriammonium en présence de HCl concentré, ou même en présence d'un excès de HCl dilué. Les cristaux qu'on obtient sont des mélanges de chlorure mercurique et de chlorure d'ammonium, et de leurs composés tel le $\text{HgCl}^2, 2\text{AzH}^1\text{Cl}$.

Si l'on verse de la potasse diluée sur ces corps, il se forme de l'oxyde de mercure jaune orange qui donne bientôt de la base ammonio-mercurique avec l'ammoniaque provenant de l'action de la potasse sur le chlorure d'ammonium.

Un des mélanges de cristaux que j'ai obtenus dans l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur la base à $4\text{H}^2\text{O}$ répondait à $\text{HgCl}^2 + 0,8\text{AzH}^1\text{Cl}$.

Étant sur ce sujet, je ferai remarquer que Ray ⁽¹⁾ a signalé l'existence d'un composé $\text{AzHg}^2\text{Cl}, 4\text{HCl}$ obtenu en évaporant presque à sec, au contact d'acide chlorhydrique, le nitrite de dimercuriammonium; les conditions de cette préparation, et l'instabilité reconnue du groupement AzHg^2 en présence de cet acide, me conduisent à considérer ce corps $\text{AzHg}^2\text{Cl}, 4\text{HCl}$ comme un composé ou un mélange répondant à $2\text{HgCl}^2 + \text{AzH}^1\text{Cl}$.

Ainsi, comme je l'ai indiqué, si l'on met la base $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}, 4\text{H}^2\text{O}$ de l'oxyde jaune au contact de l'acide chlorhydrique $\text{HCl} = 2^1$, en quantité équivalente, ou en faible excès, on obtient le composé $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2, \text{H}^2\text{O}$, et non le composé $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$.

Voici les résultats analytiques obtenus, en partant de plusieurs préparations, les unes séchées à la température

(1) *Proc. Chem. Soc.*, t. XVII, 1901.

ordinaire, les autres séchées à 100°-110° :

Analyse.	Trouvé.		Calculé pour (AzHg ² Cl) ² H ² O.
		Moy.	
Hg.....	$\left. \begin{array}{l} 86,8-87,1 \\ 86,4-86,7 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 86,8 \\ 86,8 \end{array} \right\}$	87,2
Az.....	3,02-3,05-3,10	3,05	3,05
Cl.....	7,80-7,62	7,70	7,74
H ² O...	2,60	2,60	2,01

Le corps contient de l'eau libérable à 160°, température à laquelle il se décompose. Des composés répondant à la même formule ont été obtenus, l'un par André dans l'action de la potasse sur une dissolution d'oxyde de mercure dans le chlorure d'ammonium, et l'autre par Ray dans l'action de la potasse sur le 2 HgCl², AzH³Cl.

Le corps ainsi obtenu est jaune, d'aspect amorphe comme la base dont il provient. Son existence montre que dans l'action de l'acide chlorhydrique sur la base ammonio-mercurique, on n'obtient pas un corps identique à celui résultant de l'action de l'ammoniaque sur le chlorure mercurique dissous, fait important à noter.

On ne peut par l'action de la chaleur éliminer l'eau contenue dans ce corps. En présence de ce résultat, impossible à expliquer dans la notation de Hoffmann et Marburg, je me suis proposé de comparer les deux composés AzHg²ClH²O et (AzHg²Cl)²H²O. Je rappelle qu'ils se distinguent en ce que le premier est un corps blanc qui prend naissance au sein d'un liquide où le mercure est à l'état de dissolution (HgCl²); le second est un corps jaune qui résulte de la transformation de la base solide en un sel solide par action de l'acide chlorhydrique, sans qu'aucun phénomène de dissolution intervienne; il y a évidemment là une différence d'origine.

S'agit-il de deux degrés d'hydratation d'un même composé ?

Peut-on passer de l'un à l'autre et se différentient-ils en quelque façon?

Voici les essais faits pour répondre à ces questions qui paraissent présenter un certain intérêt.

Le $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$ jaune, mis au contact de l'eau à température ordinaire, 15° , pendant plusieurs jours, puis séché sur porcelaine et sur l'anhydride phosphorique à 15° , n'a pas été modifié, c'est-à-dire que ce corps n'est pas capable de fixer d'eau pour donner un composé stable répondant à $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$, lequel, comme je l'ai indiqué, ne peut perdre son eau sans se décomposer.

D'autre part, le $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ blanc, chauffé en tube scellé 100 heures à 100° , en présence d'une petite quantité d'eau distillée, prend une teinte légèrement jaune; séparé de l'eau après ce temps, séché sur porcelaine, puis à 100° , on constate qu'il répond à la composition $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$, malgré le petit changement de teinte jaune qui semblait indiquer une transformation possible.

Il résulte donc de ces essais qu'on ne peut passer d'un des composés à l'autre par l'action de l'eau et que ces deux composés ne peuvent être considérés comme un chlorure de dimercuriammonium à deux degrés d'hydratation. En se basant sur leur capacité de saturation vis-à-vis de l'eau, on est porté à considérer ces deux composés comme différemment condensés. Celui qui prend naissance au contact du composé mercuriel dissous serait de la forme $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^n$. Celui qui provient de la transformation de la base solide en chlorure sans dissolution préalable serait de la forme $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^{2n}$. Malheureusement aucune expérience susceptible de mesure ne m'a permis de contrôler cette hypothèse. Il n'est pas impossible que, par traitement prolongé en tubes cellé du composé $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$, on arrive au $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$, ce qui semble indiquer l'apparition de la teinte jaune, mais,

en tout cas, cette transformation, si elle est possible, est d'une lenteur extrême.

Ce ne sont pas les seules différences que j'ai observées dans la manière d'être de ces deux composés. Ainsi, lorsque le $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ est mis en contact d'une solution de chlorure d'ammonium, il se transforme très rapidement, à la température de 15° , suivant la concentration de cette solution : 1° en AzHg^2Cl AzH^4Cl ; 2° en AzHg^2Cl , $3\text{AzH}^4\text{Cl}$, fait connu de tous ceux qui ont étudié ces corps.

Au contraire, si l'on place dans les mêmes conditions le composé $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$, on constate que la transformation s'opère, mais avec une lenteur extrême; le corps jaune ne devient blanc qu'au bout de plusieurs mois, même en agitant fréquemment; et l'analyse du précipité montre que la transformation, quoique réelle, ne se fait que peu à peu.

De même, je montrerai dans la suite que, en présence d'ammoniac gazeux sous pression ou liquéfié, à la température ordinaire, le $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ fixe l'ammoniac qui se substitue à l'eau; en essayant la même action sur le $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$, il m'a été impossible d'obtenir aucune substitution de H^2O par AzH^3 , autre indice d'une différence entre ces deux corps,

Enfin, on peut encore manifester une différence entre ces deux composés dans l'action de la potasse à chaud. Opérant sur un même poids des corps finement pulvérisés et passé au tamis le plus fin, en faisant agir la potasse à une concentration identique par ébullition dans un ballon relié au serpentín Schlœsing, et mesurant la quantité d'ammoniac libéré dans des temps égaux, dans des conditions aussi identiques que possible, recueillant des quantités sensiblement égales du distillat dans le même temps, j'ai constaté: 1° qu'avec le $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$, la quantité d'ammoniac recueillie était le tiers de

l'azote total contenu dans le corps; tandis qu'avec le $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$, on ne recueillait que le sixième de cet azote, preuve d'une décomposition plus lente; 2° que, dans ces conditions, il se sépare de l'oxyde mercurique. Or, celui qui se sépare en partant du $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ est un oxyde cristallisé brun, identique à celui que j'ai obtenu dans l'action de l'eau sur la base, tandis qu'en partant de $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$ on obtient l'oxyde de mercure jaune, d'aspect amorphe.

Cet ensemble de faits, qui ne permettent, il est vrai, d'établir aucune différence basée sur des mesures précises, indique cependant que ces deux corps ne sont pas semblables. Pour terminer ce qui concerne l'étude des chlorures de dimercuriammonium dans leurs relations avec l'eau, j'ajouterai que j'ai examiné le corps obtenu dans l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur la base $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}, 4\text{H}^2\text{O}$ provenant de l'oxyde rouge de mercure.

Les deux bases sont différentes d'aspect et de forme; il en est de même des chlorures résultant. Celui provenant de la base de l'oxyde jaune est jaune, celui provenant de la base de l'oxyde rouge est foncé et conserve l'état cristallin. Ce n'est pas la seule différence existant entre eux; car, en essorant sur porcelaine le produit de l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur la base de l'oxyde rouge, et séchant le corps à 100°, à poids constant, on obtient à l'analyse les résultats qui suivent :

Analyse.	Trouvé.			Calculé pour (Az Hg ² Cl) ⁴ H ² O.
	Préparations			
	I.	II.	III.	
Hg	88,05	87,9	87,8	88,1
Cl	7,52	7,63	7,60	7,82
Az	»	3,03	3,00	3,08
H ² O	»	»	1,33	1,00

Pour établir la comparaison, je rappellerai les résultats analytiques fournis par le corps obtenu dans l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur la base provenant de l'oxyde jaune :

	Trouvé.	Calculé pour (AzHg ² Cl) ² H ² O.
Hg.....	86,8	87,2
Cl.....	7,70	7,74
Az.....	3,10	3,05
H ² O	2,60	2,01

On constate donc : 1° que les deux corps contiennent de l'eau et que cette eau ne peut s'éliminer qu'en les décomposant ; 2° que les différences entre les dosages du mercure, corps le plus abondant, sont supérieures aux différences des erreurs expérimentales, puisque cette différence s'élève à plus de 1,2 pour 100 du mercure contenu dans le corps.

On est donc conduit à admettre que le composé résultant de l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur la base provenant de l'oxyde jaune est différent de celui provenant de la base de l'oxyde rouge ; d'autant que le mercure en excès, trouvé dans ce dernier, ne peut provenir que de l'existence en mélange ou de mercure libre, ce qui n'est pas, car le corps se dissout sans résidu dans le cyanure de potassium ; ou de l'oxyde de mercure, ce qui est encore impossible, le corps ayant été préparé au contact de l'acide dilué en excès. De plus, pour expliquer dans ce cas l'excès de mercure, il faudrait admettre la présence d'une quantité d'oxyde telle ($\frac{1}{6}$ environ du poids du corps) qu'on aurait un déficit notable de chlore et d'azote.

Il semble donc bien résulter de ces données qu'en partant du HgCl² à l'état de dissolution, on obtient un produit de combinaison avec l'eau de la forme (AzHg²Cl)ⁿ ; en partant de la base solide de l'oxyde jaune et de l'acide chlorhydrique, un chlorure de la forme (AzHg²Cl)²ⁿ ; en

partant de la base solide de l'oxyde rouge et du même acide, on a un produit de la forme $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^{12}$ et que l'on tend ainsi vers un chlorure anhydre, par des états de condensation successifs et de plus en plus avancés; quoique, par tous les procédés que j'ai tentés, je ne sois jamais parvenu à l'obtenir, pas plus que je n'ai réussi à passer d'une forme à l'autre.

Composés du chlorure de dimercuriammonium et du chlorure d'ammonium. — Ce sont les composés qui prennent naissance dans l'action du chlorure mercurique en solution sur l'ammoniaque dissoute, à condition d'employer ce dernier corps en excès, c'est-à-dire dans un rapport $\text{HgCl}^2 + x^2\text{AzH}^3$, tel que $x \geq 2$.

Suivant les conditions de température, de concentrations réalisées, on obtient deux composés connus depuis longtemps :

1° Le AzHg^2Cl , AzH^1Cl , anciennement appelé *chlora-midure de mercure*, qu'on écrit aussi AzH^2HgCl ;

2° Le AzHg^2Cl , $3\text{AzH}^1\text{Cl}$, appelé aussi *précipité blanc fusible*, qu'on écrit aussi HgCl^2 , 2AzH^3 .

L'étude de ces composés a fait l'objet de travaux nombreux rapportés dans les divers Dictionnaires et Traités. Les formules telles que je les ai écrites semblent aujourd'hui admises, d'après les conceptions de Ram-melsberg et de Pesci, et malgré les travaux de Hoffmann et Marburg, et de Stromhöltn qui admettent la formule AzH^2HgCl , pour le premier, et HgCl^2 , 2AzH^3 pour le second.

Les controverses portent d'ailleurs plus sur l'interprétation que sur les faits eux-mêmes. A ce sujet, je ne retiendrai que le fait, le plus important selon moi, mis parfaitement en lumière par Pesci, et dont j'ai pris soin de vérifier l'exactitude. C'est que, traités à *froid*, en présence de potasse en excès, le composé AzHg^2Cl , AzH^1Cl

ne libère que 1^{at} sur 2^{at} d'azote à l'état d'ammoniac, et le composé AzHg^2Cl , $3\text{AzH}^4\text{Cl}$ ne libère que 3^{at} d'azote sur 4^{at} à l'état d'ammoniac : ce qui indique qu'il existe dans chacun de ces corps une forme plus labile de l'azote, la forme ammoniacale.

Je me suis proposé d'étudier la chaleur de formation de ces corps pour essayer d'approfondir leur constitution et pour savoir si ce sont des sels doubles résultant de l'union de AzHg^2Cl et de AzH^4Cl ou des composés complexes. Car s'ils prennent naissance dans l'action du chlorure mercurique sur l'ammoniaque, on les obtient parfaitement aussi dans l'action de AzH^4Cl sur $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$; le chlorure d'ammonium, en proportions variables, se substituant aux éléments de l'eau.

J'ai préparé le AzHg^2Cl , AzH^4Cl facilement; le AzHg^2Cl , $3\text{AzH}^4\text{Cl}$ exige quelques précautions, il est décomposé plus aisément avec élimination de chlorhydrate d'ammoniaque.

Voici les analyses des corps que j'ai obtenus se rapportant à plusieurs préparations :

	Trouvé.				Calculé pour
	Moy.				AzHg^2Cl , AzH^4Cl .
Hg.....	79,8	79,6	79,3	79,6	79,53
Cl.....	14,3	14,1	14,25	14,2	14,1
Az.....	5,60	5,68	»	5,64	5,56

	Trouvé.	Calculé pour
	AzHg^2Cl , $3\text{AzH}^4\text{Cl}$.	
Hg.....	66,2	65,6
Cl.....	22,8	23,28
Az.....	9,13	9,35

L'analyse pour ce dernier corps indique un léger défaut en chlorhydrate d'ammoniaque, indice d'un commencement de décomposition.

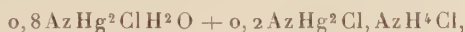
Ces corps ne contiennent pas d'eau; ils ont été séchés

à l'air, essorés sur plaques de porcelaine poreuse. Je les ai obtenus dans l'état dit *amorphe*.

Avant d'aborder l'étude thermochimique de ces corps, j'ai étudié l'action décomposante de l'eau : 1° à la température ordinaire; 2° au voisinage de 100°.

On sait, d'après les travaux de André, que l'épuisement total par l'eau froide ou chaude des deux composés conduit au terme fixe constant $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$.

Influence de l'eau à la température ordinaire : AzHg^2Cl , AzH^4Cl . — Je me suis proposé d'étudier, à des températures comprises entre 15° et 30°, la concentration des solutions en équilibre avec un mélange de deux composés; à cet effet, j'ai préparé, en traitant par l'eau le AzHg^2 , AzH^4Cl , des mélanges de AzHg^2Cl , AzH^4Cl et $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ et je les ai mis en vases clos en présence d'eau dans des conditions telles, que les deux corps coexistent encore une fois l'équilibre atteint; les rapports des mélanges ont varié depuis 0,9 AzHg^2Cl , AzH^4Cl + 0,1 $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ jusqu'à



et j'ai constaté que dans ces conditions, et à l'équilibre, atteint au bout de 15 jours, la concentration de la solution est toujours la même, aux erreurs expérimentales près; elle correspond à la concentration au point de transition.

Cette solution contient du chlorhydrate d'ammoniaque, plus une quantité de mercure si faible qu'on ne peut la doser avec précision, et qui répond probablement à la solubilité de $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ dans l'eau.

Voici les concentrations obtenues :

Température.	AzH^4Cl en mol.-gram. dans 100 H^2O .
15°	0,011
24°	0,020

Il s'agit donc bien d'un système monovariant, au point de transition où deux phases solides coexistent : 1° AzHg^2Cl , AzH^1Cl ; 2° $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$.

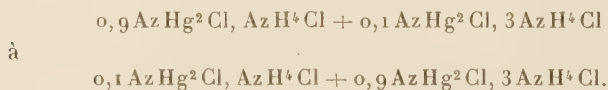
Ce que l'analyse du mélange résiduel indique également.

Ces résultats montrent en outre qu'en élevant la température, la décomposition du système est plus avancée, ce qui est en accord avec la loi du déplacement de l'équilibre par variation de température. J'ai constaté d'autre part, ainsi que je le montrerai prochainement, que la réaction



dégage de la chaleur. Il n'y a pas d'ammoniaque libre en en solution.

Action de l'eau sur AzHg^2Cl , $3\text{AzH}^1\text{Cl}$. — J'ai opéré une même série d'essais en mettant en contact de l'eau, un mélange des corps AzHg^2Cl , $3\text{AzH}^1\text{Cl}$ et AzHg^2Cl , AzH^1Cl en quantité variant suivant les rapports



J'ai constaté que, dans ces conditions, les concentrations des solutions en équilibre avec ces mélanges variables sont constantes pour une température donnée, indice de l'existence d'un point de transition correspondant à la coexistence des deux phases solides supposées existantes; le contrôle en est fourni par l'analyse des mélanges solides, l'équilibre une fois atteint.

Ces solutions contiennent toujours du chlorhydrate d'ammoniaque, mais, dans ce cas, la quantité de mercure en solution est dosable et sensiblement constante comme l'azote et le chlore. Elle est d'environ 1st de mercure par

litre. Je considère ce mercure comme combiné à l'état de AzHg^2Cl ; la solution ne contenant pas d'ammoniac libre, du moins tant que la température ne dépasse pas 30° .

Voici les concentrations des solutions à l'équilibre :

Température.	AzH^4Cl mol.-gram. pour $100^{\text{mol}} \text{H}^2\text{O}$.
15°	0,65
27°	0,84

Il en résulte qu'il ne peut exister de composés intermédiaires entre AzHg^2Cl , AzH^4Cl et AzHg^2Cl , $3\text{AzH}^4\text{Cl}$, et le composé AzHg^2Cl , $2\text{AzH}^4\text{Cl}$, signalé par certains auteurs, n'existe pas.

Ces résultats montrent également que la décomposition du AzHg^2Cl , $3\text{AzH}^4\text{Cl}$ est plus avancée pour une température plus élevée, ce qui est en accord avec la loi de déplacement de l'équilibre. J'ai constaté, d'autre part, que la réaction AzHg^2Cl , $\text{AzH}^4\text{Cl} + 2\text{AzH}^4\text{Cl}$ dissous dégage de la chaleur.

Enfin, j'ai vérifié après une étude sommaire que si pour l'un quelconque des systèmes étudiés on ajoute à la solution une quantité de AzH^4Cl telle que la coexistence de deux phases reste assurée, ce corps se fixe sur l'une des phases du mélange, et qu'après un temps suffisant (15 à 20 jours), vers 15° , la concentration de la solution reste la même, preuve que les deux réactions



et



sont réversibles à une température comprise entre 15° et 27° .

Tout se passe donc comme si ces composés étaient des sels résultant de l'union de AzHg^2Cl avec AzH^4Cl .

Action de l'eau au voisinage de 100°. — Si l'on met les deux composés ci-dessus étudiés en présence de l'eau à l'ébullition, on constate le dégagement d'ammoniac; en fait, la réaction change de domaine. C'est la réaction inverse de celle de leur formation qui intervient alors suivant l'équation



En réalité, la réaction est plus compliquée que ne l'indique cette équation, car, à mesure que le chlorure d'ammonium disparaît, il intervient une réaction secondaire, le chlorure mercurique formé étant capable de se combiner au AzHg^2Cl .

Voici les faits observés. Si l'on traite les composés $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ ou AzHg^2Cl , AzH^4Cl ou AzHg^2Cl , $3\text{AzH}^4\text{Cl}$ en présence d'un excès de AzH^4Cl en solution à 10 pour 100, on constate en portant le solide et la solution à l'ébullition dans un ballon relié à un serpentin Schlœsing, qu'il distille une quantité d'ammoniaque qui correspond à la totalité de l'azote contenu dans le AzHg^2Cl , $3\text{AzH}^4\text{Cl}$, soit 4AzH^3 . Le corps se dissout peu à peu, et dans ce traitement le mercure passe à l'état de chlorure mercurique.

Pour préciser, si l'on traite le AzHg^2Cl , H^2O en solution par le chlorure d'ammonium en excès à l'ébullition, on recueille 4AzH^3 , soit quatre fois plus d'azote que le corps en contient; en traitant de même par le AzHg^2Cl , AzH^4Cl , on recueille 4AzH^3 , soit deux fois plus d'azote que le corps en contient. Enfin, si l'on traite le AzHg^2Cl , $3\text{AzH}^4\text{Cl}$ de la même façon, on recueille à l'état d'ammoniac la totalité de l'azote contenu dans ce corps, soit 4AzH^3 . Ce qui montre bien qu'à 100°, en présence de chlorure d'ammonium, les composés n'existent plus; ce sont leurs générateurs qui se forment.

Si au lieu d'opérer la décomposition totale, c'est-à-dire si au lieu d'éliminer l'ammoniac à mesure de sa formation, on opère en vase clos, on constate que la réaction est limitée à partir d'une concentration relativement faible en ammoniacque, mais je n'ai pu mesurer avec précision cette quantité d'ammoniacque. Je cite simplement le fait, indice d'une réaction limitée. En traitant les composés cités en présence d'eau à 100°, on constate que le AzHg^2Cl , $3\text{AzH}^4\text{Cl}$ et le AzHg^2Cl , AzH^4Cl donnent de l'ammoniac en quantité variable suivant les quantités d'eau et de corps employés. De plus il se forme du chlorure d'ammonium et du chlorure mercurique en solution, mais dans tous les cas on constate que ces deux composés ne sont pas dans le rapport $\frac{\text{HgCl}^2}{2\text{AzH}^3}$. Suivant la concentration ils se trouvent dans un rapport $\frac{x\text{HgCl}^2}{2\text{AzH}^3}$, où x est inférieur à 1. En même temps, on constate que le résidu n'a pas une composition répondant à AzHg^2Cl , mais qu'il s'est enrichi en chlore avec perte d'azote. C'est que dans ces conditions il intervient de nouveaux composés sur lesquels je reviendrai dans la suite, les composés du genre $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgCl}^2$.

J'ai pensé qu'il n'était pas inutile de rapporter ces faits qui montrent l'instabilité relative des composés de dimercuriammonium à 100°, même en l'absence d'alcalis.

La décomposition par l'eau seule de la base ammonio-mercurique et celle des dérivés chlorés dans les mêmes conditions montrent l'instabilité du groupement hypothétique AzHg^2 en présence de l'eau à 100°.

On voit ainsi que toutes les discussions qui ont porté sur des distinctions d'azote libérable sous l'influence, à 100°, de la potasse en solution, ne sont pas fondées; puisque ces corps ne sont pas stables dans ces conditions en présence de l'eau seule. J'ai vérifié que par l'action de la potasse à 100° sur le $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$, on élimine lente-

ment la presque totalité de l'azote; le fait est connu. Il en résulte qu'à cet égard les seules distinctions valables, basées sur les différences d'action de la potasse sur ce genre de composés, sont celles qui concernent l'action de cet alcali à la température ordinaire, dans le domaine de stabilité de ces corps.

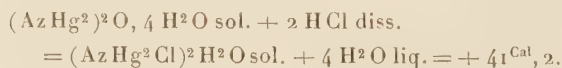
ÉTUDE THERMOCIMIQUE SUR LES COMPOSÉS CHLORÉS DE DIMERCURIAMMONIUM. — *Chaleur de neutralisation de la base.* — J'ai effectué cette détermination par deux méthodes différentes : la première par la méthode directe, consistant à traiter au sein du calorimètre la base hydratée à $4\text{H}^2\text{O}$ par l'acide chlorhydrique dilué; j'ai montré que dans ces conditions il se formait le chlorure



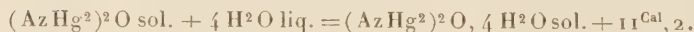
la deuxième par dissolution du $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$ dans un excès de cyanure de potassium.

Toutes les déterminations qui suivent se rapportent à une température voisine de 10° et à une concentration dans l'état final de $\text{Hg} = 200 = 12^1$.

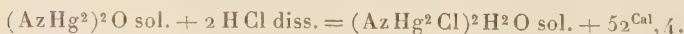
1^o *Neutralisation directe.* — J'ai trouvé pour



Ayant déterminé par ailleurs l'effet thermique de



On en déduit pour



2^o *Par dissolution de $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$ dans un excès de KCAz.* — Cette détermination de contrôle m'a paru d'autant plus nécessaire que dans la première méthode; on transforme au sein même du calorimètre un solide

$(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$, $4\text{H}^2\text{O}$ en un autre solide $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$ sans dissolution intermédiaire, et que, dans ces conditions, il est toujours permis de se demander si, dans le court intervalle de temps que nécessite la mesure, et malgré l'état pulvérulent de la substance, la transformation a été totale.

L'action du cyanure conduit à un état final où tous les corps sont dissous dans des conditions bien déterminées et comparables en cela à l'état final obtenu dans le traitement de la base seule par ce réactif en excès.

Voici les déterminations et les résultats qu'on en déduit :

La décomposition a lieu suivant l'équation



J'ai trouvé pour

$$\begin{aligned}
 (\text{AzHg}^2)^2\text{H}^2\text{O sol.} + 24 \text{KCAz diss.} &= +125^{\text{Cal}}, 5, \\
 (\text{AzHg}^2)^2\text{O sol.} + 24 \text{KCAz diss.} &= +151^{\text{Cal}}, 0.
 \end{aligned}$$

Premier cycle.

$$\begin{aligned}
 (\text{AzHg}^2)^2\text{O sol.} + 2 \text{HCl diss.} &= (\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O sol.} + x, \\
 (\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O} + 24 \text{KCAz diss.} + 6 \text{H}^2\text{O} \\
 = 4 \text{HgCy}^2 + 6 \text{KOH} + 2 \text{KCl} + 2 \text{AzH}^3 + 16 \text{KCAz} + \text{H}^2\text{O} + q_1.
 \end{aligned}$$

Second cycle.

$$\begin{aligned}
 (\text{AzHg}^2)^2\text{O sol.} + 24 \text{KCAz liq.} + 7 \text{H}^2\text{O} \\
 = 4 \text{HgCy}^2 + 8 \text{KOH} + 2 \text{AzH}^3 \text{ diss.} + 16 \text{KCAz} + q_2, \\
 2 \text{KOH diss.} + 2 \text{HCl diss.} = 2 \text{KCl diss.} + 2 \text{H}^2\text{O liq.} + q_3.
 \end{aligned}$$

$$\text{On a } x + q_1 = q_2 + q_3,$$

$$\begin{aligned}
 q_1 &= +125^{\text{Cal}}, 5, & q_2 &= +151^{\text{Cal}}, 0, \\
 q_3 &= 2 \times 13, 7 = 27^{\text{Cal}}, 4.
 \end{aligned}$$

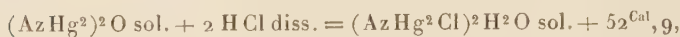
On en tire

$$x = +52^{\text{Cal}}, 9$$

qui conduit à $+41^{\text{Cal}},7$ pour la neutralisation à partir de la base à $4\text{H}^2\text{O}$.

Cette valeurs s'accorde sensiblement avec la détermination directe $+52^{\text{Cal}},4$ ou $41^{\text{Cal}},2$ pour la chaleur de neutralisation déterminée directement.

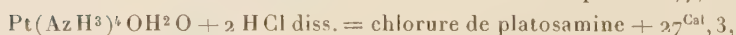
J'adopterai pour



pensant que l'état final est plus comparable et plus certain dans la deuxième méthode. Il est à remarquer que la chaleur de neutralisation avec formation dans l'état final de AzHg^2Cl anhydre conduirait à une valeur plus faible, $41,9 - \epsilon$, ϵ étant la chaleur de fixation de H^2O sur $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2$.

Ces résultats montrent que la base du radical AzHg^2 dimercuriammonium, qui dérive de la réaction de deux bases faibles HgO et AzH^3 , est une des bases les plus fortes que l'on connaisse.

Voici à titre de comparaison les chaleurs de neutralisation par l'acide chlorhydrique des bases les plus fortes connues :



On s'explique donc que cette base soit capable de séparer les plus fortes bases connues de leurs solutions salines, fait constaté depuis longtemps par Gerresheim.

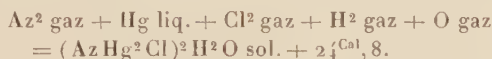
Quoique l'écart thermique soit très faible entre la neutralisation par l'acide chlorhydrique de cette base et de

l'oxyde d'argent, j'ai constaté qu'en mettant la base $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$, $4\text{H}^2\text{O}$ en contact du chlorure d'argent, fraîchement préparé, il y a déplacement à la température ordinaire. Il suffit d'abandonner le tout pendant quelques jours, en agitant fréquemment, et en évitant la lumière.

Pour le constater, j'ai décanté l'eau surnageante et ajouté un excès d'ammoniaque destiné à dissoudre le chlorure d'argent non décomposé et l'oxyde d'argent formé, il restait un précipité jaune qui, lavé à l'eau et dissous dans l'acide sulfurique exempt de chlore, donnait par addition d'azotate d'argent un précipité de chlorure d'argent. Ce qui indique qu'une partie de la base s'était transformée en chlorure.

On peut, des résultats obtenus par l'emploi d'une série de cycles que je ne crois pas utile de rapporter ici, déterminer la chaleur de formation du chlorure hydraté $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$ à partir des éléments.

On trouve ainsi



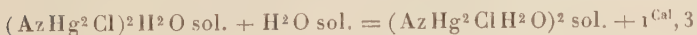
C'est par suite d'une erreur de calcul que j'ai donné, dans une Note des *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* sur le sujet, pour cette valeur le nombre $0^{\text{Cal}}, 0$.

On voit que la fixation du chlore sur la base a contribué d'une façon notable à en assurer la stabilité.

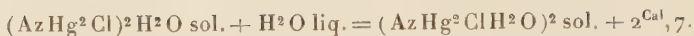
J'ai déterminé d'autre part la quantité de chaleur dégagée quand on dissout dans le cyanure de potassium en excès le composé $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ provenant, comme je l'ai dit, de l'action de l'ammoniaque sur le chlorure mercurique.

J'ai trouvé que $(\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O})^2 + 24 \text{ KCAz}$ dégage $122^{\text{Cal}}, 8$.

Le calcul indiquerait donc pour le passage



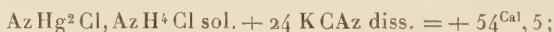
et pour



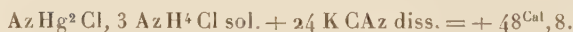
Mais, étant donné qu'en fait, on ne peut passer de l'un de ces composés à l'autre, et que ces corps, d'origine différente, ne peuvent être considérés comme les deux hydrates successifs d'un même sel, ce calcul n'exprime qu'une hypothèse. La différence thermique observée pouvant être aussi bien imputable à la fixation de l'eau qu'au changement d'état susceptible d'exister entre ces deux corps. Quoi qu'il en soit, cet effet thermique est faible.

Thermochimie des composés AzHg^2Cl , AzH^4Cl et AzHg^2Cl , $3\text{AzH}^4\text{Cl}$. — Pour terminer l'étude de la série des composés chlorés de dimercuriammonium, j'ai mesuré au calorimètre la quantité de chaleur mise en jeu dans la dissolution de ces deux composés dans un excès de cyanure de potassium.

J'ai trouvé : pour



pour



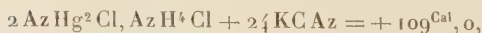
La décomposition de ces corps par l'eau à la température ordinaire autorise à les considérer comme des sels doubles, ce qu'exprime la manière de les formuler. En faisant cette hypothèse, on peut déterminer par le calcul la quantité de chaleur mise en jeu :

1° Dans la fixation de AzH^4Cl sur $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$;

2° Dans la fixation de $2\text{AzH}^4\text{Cl}$ sur $\text{AzHg}^2\text{Cl}, \text{AzH}^4\text{Cl}$.

On y arrive par les cycles qui suivent :

Premier cycle.



Deuxième cycle.



On a

$$x + 109, 0 - 1, 4 = 125, 5 - 4, 3,$$

d'où l'on tire $x = +13^{\text{Cal}}, 6$ pour $2\text{AzHg}^2\text{ClAzH}^4\text{Cl}$ ou $6^{\text{Cal}}, 8$ pour $\text{AzHg}^2\text{Cl}, \text{AzH}^4\text{Cl}$ et $+9^{\text{Cal}}, 5$ à partir de AzH^4Cl dissous.

On trouve de même que



Ces résultats montrent que la quantité de chaleur mise en jeu dans l'hypothèse d'une combinaison de AzHg^2Cl avec AzH^4Cl est grande, puisque, dans l'état solide des composants, il se dégage $+6^{\text{Cal}}, 8$ et que cette valeur même est obtenue par défaut, puisqu'elle se rapporte aux composés $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$; elle devrait être accrue de la quantité de chaleur ϵ qui correspond à la fixation de H^2O sur $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2$.

De sorte qu'on aurait



ϵ pouvant atteindre facilement 1^{Cal} à 2^{Cal} .

Cette énergie est notablement supérieure à celle qu'on observe d'une façon générale dans la formation des sels doubles solides, à partir de leurs composants pris également dans l'état solide. On trouve en effet que, dans ces cas, la chaleur dégagée est comprise entre 1^{Cal} et 3^{Cal} ; elle est quelquefois négative, c'est-à-dire qu'elle correspond en général à un effet thermique faible ou nul. Exemple :



Présentement il y a analogie avec ce qu'on trouve dans le cas des composés complexes pour lesquels la quantité de chaleur mise en jeu est notable ; ainsi, je rappellerai à titre d'exemple



soit $15^{\text{Cal}}, 1$ pour K Cl, et



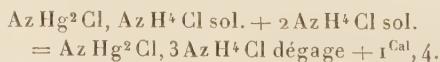
soit $7^{\text{Cal}}, 1$ pour Na Cl.

Or ces composés ne sont pas des sels doubles, mais bien des sels d'un acide complexe Pt Cl^4 , 2H Cl qu'on a isolé. Je m'en tiens à cet exemple, je pourrais en rapporter d'autres.

Il est donc bien légitime, d'après les indications de la Thermochimie, de considérer hypothétiquement ces composés non pas comme des sels doubles, mais comme des composés complexes.

Je montrerai dans la suite que ces prévisions se sont réalisées.

En ce qui concerne le $\text{Az Hg}^2 \text{ Cl}$, $3 \text{ Az H}^4 \text{ Cl}$, on constate que la réaction



L'effet thermique est faible, quoique réel, puisque dans l'état dissous la fixation de $2 \text{ Az H}^4 \text{ Cl}$ dégage $+ 6^{\text{Cal}}, 8$.

La quantité de chaleur se rapproche davantage de celle qu'on observe dans la formation des sels dits *doubles*, ou des sels complexes instables ; en outre, la fixation des deux dernières molécules de chlorure d'ammonium donne lieu à un dégagement de chaleur notablement inférieur à celui qui correspond à la fixation du premier $\text{Az H}^4 \text{ Cl}$ sur le $\text{Az Hg}^2 \text{ Cl}$. Ce fait est en accord avec ce qu'on observe dans la grande généralité des cas, savoir que les fixations

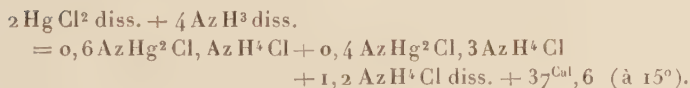
successives d'éléments ou composés sur un corps donne lieu à des dégagements de chaleur qui vont en diminuant pour chaque molécule fixée à mesure que leur nombre augmente.

Pour terminer l'étude thermochimique de ce genre de composés, j'ai cru bon de constater le dégagement de chaleur qui se produit dans la réaction génératrice de ces corps. J'ai fait agir l'ammoniaque sur le chlorure mercurique en solution. J'ai opéré avec des solutions aux concentrations de $\text{HgCl}_2 = 12^1$ et $\text{AzH}^3 = 2^1$ dans le rapport $2\text{HgCl}_2 + 4\text{AzH}^3$. D'après ce qui a été exposé précédemment, la nature du précipité qui se forme dans ces conditions est sous la dépendance de la température, et de la concentration des éléments dans l'état final.

Ayant opéré la mesure calorimétrique, j'ai séparé immédiatement le précipité de la solution afin d'en faire l'analyse; il répondait à la composition du mélange



J'ai obtenu pour



La réaction est donc très exothermique.

Elle fournit une simple indication, étant donné que l'état final est variable avec la concentration et que l'équilibre n'était pas atteint dans les 6 à 8 minutes que nécessite l'opération calorimétrique.

CHLORURES DE DIMERCURIAMMONIUM AMMONIACAUX. — Les données thermochimiques relatives au composé $\text{AzHg}^2\text{Cl}, \text{AzH}^4\text{Cl}$ m'ont conduit à considérer ce corps, hypothétiquement et par analogie, non pas comme un sel double, mais comme un sel complexe, je me suis proposé de vérifier cette hypothèse.

L'acide chlorhydrique ayant une action décomposante sur le groupement AzHg^2Cl , il était impossible de tenter l'action de cet acide qui aboutit, comme je l'ai montré, à la destruction du radical AzHg^2 . J'ai donc essayé l'action de l'ammoniac sur le $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$.

L'ammoniaque dissoute, quelle qu'en soit la concentration, ne réagit pas sur AzHg^2Cl ; au calorimètre il ne se produit aucun effet thermique lorsqu'on met les deux corps en contact par l'intermédiaire de l'eau. Weyl et d'autres auteurs avec lui ont dit que l'ammoniaque liquéfiée était sans action sur les composés $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ et AzHg^2Cl , AzH^4Cl . Malgré cela, j'ai étudié à nouveau l'action de l'ammoniac liquéfié et surtout de l'ammoniac gazeux sur le $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$, pensant que s'il y avait une action possible, elle serait favorisée par l'état de l'ammoniac gazeux, qui amène, du fait de son état, un supplément d'énergie capable de produire une réaction qu'il serait impossible de réaliser en présence de la dissolution de l'ammoniaque dans l'eau.

À cet effet, ayant introduit dans des tubes scellés diverses préparations de $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ et de $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$, j'ai, d'une part, liquéfié au contact de ces corps du gaz ammoniac sec, de façon qu'il y ait un excès de ce corps liquéfié, le tube étant revenu à la température ordinaire; d'autre part, dans des tubes différents, j'ai liquéfié une quantité d'ammoniac gazeux sec, telle qu'une fois le tube fermé et ramené à la température ordinaire, tout l'ammoniac liquéfié prenne l'état gazeux et existe dans le tube scellé sous pression.

Ayant abandonné ces divers tubes scellés à l'obscurité et à une température de 15° , je n'ai constaté aucun changement immédiat dans l'aspect des composés solides introduits dans ces tubes, ce qui semblait confirmer les résultats de Weyl.

Après 2 jours, j'ai ouvert deux des tubes, l'un contenant le $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$, l'autre le $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$

séché à 100°, légèrement jaunâtre, qui étaient restés au contact de l'ammoniac liquéfié pendant ce temps; ayant laissé l'ammoniac en excès se dégager, j'ai séparé le solide et je l'ai abandonné pendant 2 jours sur la baryte dans le vide. L'analyse m'a montré que leur composition n'avait pas changé; il n'y avait pas eu d'action.

Deux jours après, examinant les tubes à nouveau, j'ai constaté, sur deux d'entre eux contenant AzH^3 gazeux sous pression et une préparation de $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ blanc séché à température ordinaire et non chauffé, que dans l'un le corps solide en totalité avait pris une teinte *jaune serin* et que, dans l'autre, le corps était jaune serin du côté de la surface de séparation du solide et du gaz, tandis que la partie du solide voisine du fond restait blanche; le lendemain la totalité du solide était devenue jaune.

J'ai attribué la manière différente de se comporter des deux tubes à ce que la pression de l'ammoniac n'était pas la même, le solide provenant d'une même préparation. J'ai ouvert les deux tubes refroidis au préalable à -60° , laissant dégager lentement sur le mercure l'ammoniaque en excès, j'ai mis le solide recueilli dans une cloche sous le vide en présence de baryte anhydre; il avait perdu peu de son poids en 48 heures et il contenait encore de l'eau facilement libérable. J'ai porté une partie du solide jaune serin à $+50^\circ$ dans un courant d'ammoniac sec qui entraînait de l'eau, eau provenant du composé initial $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$, puisque l'ammoniac employé était sec. Quand le corps n'a plus varié de poids, j'en ai analysé une partie et j'ai porté dans une étuve à 100° l'autre partie; en 24 heures le poids n'avait pas changé, le corps était stable dans ces conditions.

Voici les résultats analytiques obtenus :

	Corps séchés à 50° dans un courant de AzH^3 .	Le même corps séché à 100° à l'étuve.	Calculé pour ($AzHg^2Cl$) ² AzH^3 .
Hg.....	86,8	87,1	87,83
Cl.....	7,6	7,6	7,74
Az.....	4,51	4,57	4,58

Le corps ne contient pas d'eau.

Comme on part du composé $AzHg^2ClH^2O$ qui contient $Hg = 85,86$; $Cl = 7,59$; $Az = 3,00$; $H^2O = 3,85$ et que le corps obtenu dans l'action de l'ammoniac sous pression et traité comme il a été indiqué ne contient plus d'eau, il était naturel de penser que l'ammoniac s'était substitué à l'eau, ce qu'indique l'accroissement de la teneur en azote, mais on constate, d'autre part, que la proportion centésimale du mercure s'est accrue, et en fait l'ammoniac ne s'est pas fixé sur 1^{mol} de $AzHg^2Cl$, mais sur deux, pour former le composé $(AzHg^2Cl)^2AzH^3$ stable à 100°. Je montrerai par la suite que le composé qui se forme réellement est le $AzHg^2Cl, AzH^3$ qui, lui, est instable même à la température ordinaire.

Ces données préliminaires établies, j'ajouterai que parmi les autres tubes scellés mis en expérience, aucun de ceux qui contenaient le $(AzHg^2Cl)^2H^2O$ n'a donné de dérivé ammoniacal, par substitution de AzH^3 à H^2O ; je n'ai donc pu obtenir le composé $(AzHg^2Cl)^2AzH^3$ en partant du $(AzHg^2Cl)^2H^2O$. Par contre, sur trois tubes contenant le $AzHg^2ClH^2O$ séché préalablement à 100°, de couleur jaune pâle, deux n'ont subi aucun changement ; un troisième, qui contenait la même préparation, ayant séjourné 10 jours dans l'ammoniac liquéfié et dans lequel le solide n'avait pas changé de teinte, a été ouvert à — 60° et muni d'un tube dégageant le gaz en excès sur la cuve à mercure ; j'ai abandonné ce tube du jour au lendemain ; j'ai constaté alors que le solide avait pris la teinte jaune

serin, la pression de l'ammoniac gazeux restant dans le tube étant celle de l'atmosphère; ce solide jaune serin répondait à $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3$, j'ai cru bon de rapporter ces singularités sans les expliquer.

Il résulte donc de ces essais que, pour obtenir le composé précité, l'état ou l'origine du $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ qui sert à l'obtenir n'est pas indifférent; c'est avec les corps qui ont le moins subi l'action de la chaleur, pratiquement avec ceux qui n'ont pas été portés à une température supérieure à 30° , que la réaction s'accomplit le mieux, et en présence d'ammoniac gazeux sous pression. Il est néanmoins possible d'obtenir ce corps avec le $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ chauffé, mais les conditions de la réaction sont plus problématiques.

Le même composé $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3$ peut s'obtenir en faisant agir AzH^3 gazeux sous pression ou liquéfié sur l'oxychlorure mercurique $(3\text{HgO})\text{HgCl}^2$, obtenu dans l'action de la potasse en quantité limitée sur le HgCl^2 . Ce corps brun, placé dans les conditions indiquées, se transforme en corps jaune serin lentement, et, dans ce cas, on voit la transformation s'opérer par points; à un moment donné, le corps devient chagriné; des points jaunes apparaissent dans la masse et, après 4 ou 5 jours de contact à une température voisine de 15° , la totalité du corps est devenue jaune serin; on chasse l'eau dans un courant d'ammoniac sec vers 50° - 80° et l'on obtient le $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3$.

Voici les résultats analytiques obtenus :

		Calculé pour $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3$.
Hg.....	87,3 — 87,1	87,33
Cl.....	7,55	7,74
Az.....	4,57	4,58

Enfin, si l'on met le composé $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ blanc en

contact d'une solution concentrée d'ammoniaque dans l'alcool absolu, on constate que le corps obtenu devient jaune peu à peu et qu'il s'enrichit en azote, mais, même après plusieurs semaines de contact, il ne m'a jamais été possible d'obtenir ainsi un corps de composition fixe.

PROPRIÉTÉS. — *Action de la chaleur.* — J'ai dit que le composé $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3$ était stable à 100° ; si l'on introduit ce corps dans un petit tube relié à un manomètre en faisant le vide au préalable dans l'appareil, et si l'on plonge le tube dans un bain d'huile dont on élève *rapidement* la température, on constate qu'on peut le porter jusqu'à $+170^\circ$ sans qu'aucune dénivellation dans la colonne mercurielle se produise. Le corps est donc très stable. Mais si l'on prolonge l'action de cette température élevée 10 minutes, on constate un dégagement gazeux. Le gaz est formé par un mélange d'ammoniac et d'azote où le premier domine.

Par exemple 1^{g} de corps chauffé à 170° a donné $12^{\text{cm}^3}, 6$ de AzH^3 et $2^{\text{cm}^3}, 4$ d'azote. La présence de l'azote libre indique un commencement de décomposition du (AzHg^2Cl) , ce qu'on peut contrôler en dissolvant le solide résiduel dans le cyanure de potassium; on reconnaît alors la formation de mercure libre.

J'ai poursuivi l'étude de l'action de la chaleur sur ce composé, parce que j'espérais, sous cette influence, pouvoir dégager l'ammoniac et obtenir enfin le composé AzHg^2Cl qu'il m'a été impossible d'obtenir en partant de $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$, mais les tentatives ont été vaines.

En raison de la façon singulière dont se comporte ce corps sous l'influence de la chaleur, je crois devoir exposer les faits que j'ai observés à son sujet.

Tout d'abord j'ai reconnu qu'en portant le corps vers 150° - 152° , il se produisait un dégagement gazeux qui montre que le corps est déjà décomposable à cette tem-

pérature. Le gaz qu'on recueille dans ces conditions, au début du moins, est de l'ammoniac pur, exempt d'azote; c'est dire que le AzHg^2Cl ne subit pas de décomposition; mais ce qui frappe dans cette action, c'est que la quantité de gaz échappé se ralentit rapidement et qu'elle ne représente qu'une petite fraction de l'ammoniac contenu dans le corps. Pratiquement, quand on a recueilli $\frac{1}{6}$ de ce gaz, la réaction se ralentit considérablement et, si l'on prolonge l'action de la chaleur, l'azote apparaît d'une façon lente dans le mélange, le AzHg^2 se décompose.

L'arrêt dans le dégagement d'ammoniac pouvait être interprété en supposant que ce corps $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3$ se décompose en donnant naissance à un composé plus condensé de la forme $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^4\text{AzH}^3$ par exemple, et que, dans ces conditions, l'arrêt dans le dégagement gazeux correspond, pour une valeur déterminée de la pression, à une tension de dissociation. Le dégagement faible, mais réel d'azote, indice d'une décomposition, gêne la vérification de cette hypothèse.

Malgré cela, ayant recommencé un essai de chauffage du corps, j'ai constaté le dégagement d'ammoniac vers 130° et, quand la pression demeurait sensiblement constante, j'ai éliminé une fraction de ce gaz. En continuant à chauffer, le dégagement gazeux s'est arrêté; il ne s'est plus dégagé avec le temps que des traces d'ammoniac contenant cette fois un peu d'azote; toute vérification de l'existence d'un composé contenant moins d'ammoniac était rendue impossible. Il n'en reste pas moins à retenir ce dégagement très limité de gaz qu'accompagne la décomposition du AzHg^2Cl ; car, dans tous les cas, lorsqu'on prolonge l'action de la chaleur, il apparaît au mercure libre dans le solide résiduel.

Je n'ai donc pu interpréter ce dégagement très limité de AzH^3 . Je considère malgré cela comme probable l'existence d'un composé $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^4\text{AzH}^3$.

Action de l'eau à 15°.—Le composé $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3$, mis en contact de l'eau vers 15°, se décompose très rapidement. En opérant sous une cloche fermée, dans laquelle on a mis, d'une part, dans un cristalliseur le dérivé chloré ammoniacal finement pulvérisé en contact d'eau, et, d'autre part, dans un autre cristalliseur, un volume connu d'acide sulfurique titré, abandonnant le tout à l'obscurité à une température voisine de 15° pendant quelques jours, on observe bientôt que la teinte jaune serin du solide s'atténue et, après 4 jours, le solide est devenu blanc, légèrement jaunâtre. Examinant alors la solution d'acide sulfurique, on constate qu'elle a été partiellement saturée par une quantité d'ammoniaque exactement égale à celle de la molécule additionnelle du composé, et que le précipité formé n'est autre que le corps $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ qui a servi à sa préparation : ce qui justifie la façon de le formuler et ce qui montre l'instabilité du composé en présence de l'eau à la température ordinaire.

Si l'on met le composé $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3$ au contact d'une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque, on constate que la couleur jaune serin du solide se conserve assez longtemps; cependant on arrive facilement à la décomposition, toujours avec production de $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$.

Au contact de la vapeur d'eau sous une pression de 10^{mm} à 15^{mm}, le corps ne change pas de poids après 10 jours. Donc il ne semble pas exister de composés d'eau et de $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3$.

On sait d'ailleurs que le $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ ne réagit pas sur une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque. Donc le $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3$ n'existe pas en contact d'eau, sans intervention d'ammoniac gazeux sous pression.

J'ai essayé l'action de l'acide chlorhydrique dissous dans l'eau en quantité équivalente sur ce corps; mais, d'après ce qui vient d'être dit, cette action se réduit à

celle de cet acide sur $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ solide et AzH^3 dissous qui se forme instantanément. On constate simplement, à condition d'opérer avec prudence, que peu à peu il se forme dans le précipité du AzHg^2Cl , AzH^4Cl qui reste mélangé au $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$, ce qui était à prévoir.

Données thermochimiques. — Pour déterminer la quantité de chaleur mise en jeu dans l'action de l'ammoniac gazeux sur le composé $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$, j'ai opéré au calorimètre la dissolution du dérivé chloré ammoniacal en présence d'un excès de cyanure de potassium. J'ai trouvé pour $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3\text{sol.} + 24\text{KCAz} = +121^{\text{Cal}}, 5$.

On en déduit, par la considération des deux cycles qui suivent, la quantité de chaleur cherchée :

Premier cycle.

$$\begin{aligned} & 2\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O sol.} + \text{AzH}^3\text{gaz} \\ &= (\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3\text{sol.} + 2\text{H}^2\text{O liq.} + x, \\ & (\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3\text{sol.} + 24\text{KCAz diss.} + 6\text{H}^2\text{O} \\ &= 4\text{HgCy}^2, x\text{KCAz} + (16-x)\text{KCAz} + 6\text{KOH} + 2\text{KCl} \\ & \quad + 3\text{AzH}^3 + 121^{\text{Cal}}, 4. \end{aligned}$$

Second cycle.

$$\begin{aligned} & 2\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O sol.} + 24\text{KCAz diss.} + 4\text{H}^2\text{O} \\ &= 4\text{HgCy}^2, x\text{KCAz} + (16-x)\text{KCAz} + 6\text{KOH} + 2\text{KCl} \\ & \quad + 2\text{AzH}^3 + 122^{\text{Cal}}, 8, \\ & \text{AzH}^3\text{gaz} = \text{AzH}^3\text{diss.} + 8^{\text{Cal}}, 8. \end{aligned}$$

on a :

$$x + 121^{\text{Cal}}, 4 = 8^{\text{Cal}}, 8 + 122^{\text{Cal}}, 8,$$

d'où

$$x = +10^{\text{Cal}}, 2.$$

La réaction dégage donc $10^{\text{Cal}}, 2$ à partir de AzH^3gaz + $5^{\text{Cal}}, 9$ à partir de AzH^3 liquéfié, + $1^{\text{Cal}}, 4$ à partir de AzH^3 dissous.

La chaleur de formation à partir de AzHg^2Cl devrait

être augmentée de la quantité ϵ de chaleur mise en jeu dans l'action de H^2O sur $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2$.

Ces données expliquent la possibilité d'obtenir ce corps à la faveur de l'énergie fournie par l'ammoniac à l'état gazeux ou liquéfié; elles montrent en outre que la réaction, à partir du gaz dissous, ne dégage presque pas de chaleur, indice d'une réaction limitée et par suite plus ou moins difficile à réaliser.

Si l'on suppose que la loi de constance d'entropie, signalée par M. Matignon dans le cas des composés ammoniacaux, pour lesquels $\frac{Q}{T} = 0,033$, s'applique à ces corps, on trouve, en admettant qu'à 150° le corps aurait une tension de dissociation égale à la pression atmosphérique, que $Q = 14^{\text{Cal}},6$; d'où $14^{\text{Cal}},6 - 10,2 = 4^{\text{Cal}},4$ serait égale à ϵ .

Action de l'ammoniaque sur le $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3$. — Existe-t-il un composé $\text{AzHg}^2\text{Cl}, \text{AzH}^3$? C'est une question qu'il était naturel de se poser une fois l'existence du $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3$ établie.

J'ai introduit le $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3$ dans un tube relié à un manomètre d'une part, et à une trompe à mercure d'autre part, trompe destinée à faire le vide dans l'appareil. Ayant plongé le corps, soit dans la glace fondante, soit dans le chlorure de méthyle bouillant renfermé dans un tube de Dewar, j'ai constaté, en mettant l'appareil en relation avec un réservoir contenant du gaz ammoniac sec, que le solide absorbait rapidement ce gaz, indice d'une réaction possible. Quand la quantité d'ammoniac, ainsi absorbée, était voisine de celle nécessaire pour former le le composé $\text{AzHg}^2\text{ClAzH}^3$, j'ai interrompu la communication avec le réservoir à ammoniac et avec la trompe, j'ai constaté que la colonne mercurielle du manomètre s'arrêtait à un niveau fixe, correspondant à une pression de 21^{cm} de Hg, le corps étant plongé dans le chlorure de méthyle

bouillant à (-21°); l'équilibre étant atteint, j'ai extrait du système, à l'aide de la trompe, un petit volume de gaz, et, ayant interrompu à nouveau la communication avec la trompe, j'ai constaté que la pression de l'ammoniac, indiquée au manomètre, reprenait sa valeur primitive à 3^{mm} ou 4^{mm} près dans l'espace de 30 minutes à 1 heure. Une seconde extraction de gaz m'a conduit au même résultat.

Ceci fait, j'ai introduit à nouveau, dans le système, du gaz ammoniac venant du réservoir, le corps étant maintenu à -21° . J'ai constaté une absorption de ce gaz et la pression, une fois l'absorption terminée, s'est arrêtée sensiblement au même point à 5^{mm} à 6^{mm} près.

Ces faits montrent que le système obéit à la loi des tensions fixes.

Pour les corps considérés, et dans les conditions de l'expérience, l'équation



est une réaction réversible, susceptible d'équilibre; deux constituants sont répartis en trois phases, deux solides et l'autre gazeuse; le système est monovariant.

Comme contrôle j'ai, dans un autre essai, opéré sur une préparation séchée soigneusement à 50° dans un courant d'ammoniac sec puis dans le vide. J'ai fait absorber au corps, en le maintenant à une température de -30° par un mélange d'acétone et de petites quantités de CO^2 solide, du gaz ammoniac en quantité supérieure à celle nécessaire pour former $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3$; ayant dégagé à zéro l'excès d'ammoniaque qui y était contenu, j'ai ramené la température à -21° et la pression à $+21^{\text{cm}}$ de Hg; en extrayant l'excès de gaz, j'ai constaté que le système était en équilibre; la pression oscillant pour -21° entre 20^{cm} , 5 et 21^{cm} Hg.

Puis j'ai déterminé les tensions sur le même système à 0° , glace fondante, et à 8° dans un courant d'eau.

Voici les pressions constatées :

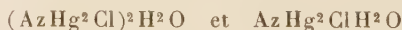
Température centigrade.	Pression en cm Hg.
— 21..... ^o	21
0.....	38
+ 8.....	62

Ces pressions, étant données les différences observées dans les mesures, ne doivent être considérées que comme approchées à 0^{cm},5 pour les deux premières, et à 1^{cm} pour la dernière, les écarts étant attribuables à des traces d'eau ou à des actions de surfaces. Malgré cela, les divers essais et mesures que je viens de rapporter me permettent de conclure à l'existence du composé $\text{AzHg}^2\text{Cl AzH}^3$.

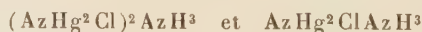
Si l'on admet que la relation $\frac{Q}{T} = 0,033$ relative aux composés ammoniacaux s'applique à ce corps, on en déduit pour Q, chaleur dégagée dans la fixation de AzH^3 sur $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3$, une valeur voisine de + 9^{Cal},4.

Il en résulte que, dans l'action de l'ammoniac gazeux sous pression sur le AzHg^2Cl , le corps qui se forme réellement est le composé $\text{AzHg}^2\text{Cl AzH}^3$ instable à la température ordinaire, et impossible à isoler à l'état pur.

Il est à remarquer que la courbe déterminée par les trois points rapportés est voisine de celle obtenue pour le composé $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$ par Isambert. J'ajouterai que quelques essais tentés en opérant vers — 30° semblent indiquer qu'il existe d'autres dérivés ammoniacaux plus riches en ammoniac. De ces faits il résulte qu'aux deux composés



correspondent deux dérivés



dans lesquels les éléments de l'eau sont remplacés par les éléments du gaz ammoniac, fait non isolé dans les combinaisons de la Chimie minérale.

On peut considérer ces corps comme des chlorures de dimercuriammonium ammoniacaux, dans lesquels le groupement AzHg^2Cl , non isolé jusqu'ici, se comporte comme un véritable chlorure métallique.

Dans une première étude, j'avais formulé ce corps $[(\text{AzHg}^2\text{Cl})\text{AzH}^3]\text{HCl}$; étant donné, que le composé $\text{AzHg}^2\text{ClAzH}^4\text{Cl}$ ne peut être obtenu en neutralisant la base ammoniacale $\text{AzHg}^2\text{ClAzH}^3$ par l'acide chlorhydrique dilué, j'ai cru qu'il était logique d'abandonner cette notation, et de réserver l'établissement d'une formule de constitution.

D'autre part, le composé $\text{AzHg}^2\text{ClAzH}^4\text{Cl}$ de Rammeisberg et Pesci, écrit AzH^2HgCl par Hoffmann et Marburg, peut être considéré comme le chlorhydrate de la base ammoniacale complexe précipitée, qu'on peut représenter par la formule



Relativement à la constitution de ces composés, on conçoit l'intérêt qu'il y avait à rechercher s'il existe des dérivés ammoniacaux correspondant à la base $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$; je n'ai pu isoler de tels composés, mais il est probable, comme je l'ai dit dans ce qui précède, qu'ils existent, mais qu'ils sont très instables; l'introduction de l'élément chlore dans le radical AzHg^2 a eu pour effet de rendre plus stables ces dérivés ammoniacaux. Au sujet de ces composés, il reste un fait inexpliqué. Puisqu'il existe un composé $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3$, comment se fait-il qu'on n'ait pas obtenu de composé $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^4\text{Cl}$ intermédiaire entre $\text{AzHg}^2\text{ClAzH}^4\text{Cl}$ et $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$.

Les essais relatifs à la décomposition par l'eau du composé $\text{AzHg}^2\text{AzH}^4\text{Cl}$ semblent indiquer qu'un tel corps n'existe pas et, en fait, aucun de ceux qui ont étudié ces combinaisons ne l'a obtenu. Je signale cette difficulté

sans la résoudre. On peut l'interpréter en admettant des différences d'états de condensation variables avec l'origine.

DÉRIVÉS CHLORÉS MERCURIQUES ET DE DIMERCURIAMMONIUM. — A côté des composés du genre AzHg^2Cl , $x\text{AzH}^4\text{Cl}$, il existe des corps du genre AzHg^2Cl , $x\text{HgCl}^2$ qui ont été beaucoup moins étudiés. Ces corps jouent un rôle assez important dans le cas des dérivés bromés similaires, ainsi que j'aurai l'occasion de le montrer, et probablement dans le cas des dérivés iodés. C'est pourquoi j'ai cru devoir leur consacrer une partie de cette étude.

Je rappelle les faits connus à ce jour. Mitscherlich, dès 1840, a signalé l'existence d'un composé



obtenu en chauffant le AzHg^2Cl AzH^4Cl jusqu'à cessation de dégagement du gaz ammoniac et apparition du calomel; en raison de la température relativement élevée, nécessitée pour cette décomposition, je n'ai pu obtenir ce corps par cette méthode, je doute même que la chose soit possible.

Millon ⁽¹⁾, en « versant peu à peu l'ammoniaque dans une solution aqueuse de bichlorure mercurique qu'on a soin de laisser en grand excès », a obtenu un corps qu'il a appelé chlorure ammonio-mercurique trichloré, répondant à la formule AzHg^2Cl , 2HgCl^2 , AzH^4Cl , corps que je n'ai pas davantage pu reproduire et qui selon moi est un mélange de divers composés.

P.-C. Ray ⁽²⁾ a obtenu, dans l'action de la potasse en quantité ménagée sur le $2\text{HgCl}^2\text{AzH}^4\text{Cl}$, un composé qu'il formule $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgCl}^2$ qui paraît exister et que j'ai pu obtenir par d'autres moyens.

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et Phys.*, t. XVIII, 1846, p. 418.

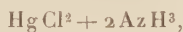
⁽²⁾ *J. of the chemical Society*, t. VIII, 1902, p. 85.

Enfin récemment Stromholm (¹) a signalé un composé qu'il a écrit $\text{AzH}^2\text{HgCl}(\text{AzH}^2\text{HgCl} + \text{HgCl}^2)$; cet auteur a conservé l'ancienne notation défendue par Hoffmann et Marburg, et l'on y voit figurer, à côté des composés de dimercuriammonium le chlorure mercurique.

Etude du composé $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgCl}^2$. — Parmi les dérivés chlorés, un seul, le composé $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgCl}^2$, m'a paru exister; je suis porté à considérer les autres corps comme des mélanges de ce composé et des composés du genre AzHg^2Cl , $x\text{AzH}^4\text{Cl}$.

Je l'ai préparé par deux méthodes.

Si l'on verse dans une solution chaude et concentrée de chlorure mercurique une quantité d'ammoniaque correspondant au rapport $\text{HgCl}^2 + \text{AzH}^3$, c'est-à-dire, comme le faisait Millon, en opérant en présence d'un excès de chlorure mercurique, par rapport à la réaction



qui engendre les composés du genre $\text{AzHg}^2\text{ClAzH}^4\text{Cl}$, on obtient un précipité jaune, qui, lavé à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus que des traces de chlore et de mercure, répond, une fois séché à la température ordinaire, ou à 100° , à la composition $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgCl}^2$. Si l'on opère toujours à chaud, avec des concentrations variables en HgCl^2 et à condition de ne pas dépasser le rapport $\text{HgCl}^2 + \text{AzH}^3$, on retombe toujours sur le même composé.

On arrive au même résultat en opérant des précipitations fractionnées, en ajoutant, par exemple à HgCl^2 en solution à chaud, successivement :

1° 0,25 AzH^3 ; 2° 0,50 AzH^3 ; 3° 0,25 AzH^3 et recueillant séparément les précipités obtenus qu'on lave à l'eau chaude dans les conditions précitées.

(¹) *Zeitschrift für anorg. Chem.*, t. LVII, 1908, p. 72.

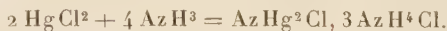
Voici les résultats analytiques obtenus :

	Trouvé.							
	Trois préparations distinctes.			Précipitat fractionnée.			Calculé pour (AzHg ² Cl) ² HgCl ² .	
	I.	II.	III.	1 ^{re} frac.	2 ^e frac.	3 ^e frac.		
Hg..	85,6	85,2	85,6	85,0	85,0	85,3	85,3	85,47
Cl..	»	11,8	11,9	11,6	12,2	»	11,9	12,15
Az..	»	2,42	»	»	2,48	2,51	2,47	2,38
							99,67	

Le mercure a été dosé à l'état de sulfure, le corps étant dissous dans l'acide chlorhydrique; l'azote à l'état d'ammoniac, une fois le mercure séparé. Le chlore était dosé en dissolvant le corps par un traitement avec l'acide sulfurique étendu et l'ammoniaque, séparant le mercure à l'état de sulfure et précipitant le chlore à l'état de AgCl en solution nitrique étendue. L'examen consécutif de la liqueur dont on a séparé le (AzHg²Cl)²HgCl² m'a conduit à admettre que la réaction s'opérait suivant l'équation :



Si l'on opère en présence, d'un excès d'ammoniac, on retombe sur la réaction bien connue



En lavant le précipité ainsi obtenu on obtient le



En écrivant la formule de ce composé (AzHg²Cl)²HgCl² j'admettais implicitement que le chlorure de dimercuri-ammonium se formait encore dans les conditions indiquées, comme si l'on opérait en présence d'un excès d'ammoniaque, mais que dans ces conditions le AzHg²Cl

se trouvant en présence de $\text{AzH}^4\text{ClHgCl}^2$ et d'eau, fixait de préférence le chlorure mercurique aux deux autres; c'est-à-dire qu'à une température comprise entre 50° et 80° et pour les concentrations employées, le chlorure mercurique s'unissait plus facilement au AzHg^2Cl qu'à l'eau ou au chlorure d'ammonium.

Il était facile de vérifier cette hypothèse, en faisant réagir par exemple le sublimé corrosif en solution sur le



corps très stable comme on le sait, puisqu'on en peut éliminer l'eau sans le décomposer; s'il y avait une action, on démontrerait en même temps la possibilité d'engendrer le $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgCl}^2$ directement à partir du $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$. En fait, la réaction se produit à condition d'opérer vers 80° en présence de HgCl^2 en solution concentrée.

Le $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ blanc devient jaune; en opérant en tube scellé, on obtient le composé qui paraît se former en petits cristaux. Dans tous les cas, le corps était lavé à l'eau chaude jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que des traces de mercure et de chlore en solution. Le corps, séché à la température ordinaire ou à 100° , a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.			Moyenne.	Calculé pour $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgCl}^2$.
Hg.	85,1	85,0	85,2	85,1	85,47
Cl.	11,9	12,0	11,9	11,9	12,15
Az.	2,45	2,40	2,38	2,42	2,38

Il y a donc substitution de $\frac{1}{2}\text{HgCl}^2$ à H^2O dans le composé $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$, de même qu'on a pu substituer $\frac{1}{2}\text{AzH}^3$ à H^2O dans le même composé.

Action de l'eau. — Mis en contact à une température voisine de $+18^\circ$ avec de l'eau, en agitant fréquemment, ce corps ne donne qu'une faible quantité de mercure en

dissolution, soit 0^g,04 à 0^g,07 par litre et la quantité de chlore voisine de 0^g,02, suivant les préparations. Ces résultats montrent que l'action décomposante de l'eau est très faible, si toutefois on peut la considérer comme mise en évidence par d'aussi petites quantités, toujours difficiles à déterminer avec précision.

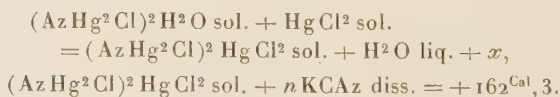
On constate que le rapport $\frac{\text{Hg}}{\text{Cl}}$ en solution, est voisin de 3, tandis que, dans le composé lui-même, il est de 7,04; ce qui semble indiquer qu'il y a une légère décomposition avec mise en liberté de HgCl^2 . Mais les quantités de corps qui entrent en solution sont trop faibles, pour permettre de tirer à ce point de vue des conclusions certaines. En tout cas, le corps est peu soluble dans l'eau ou peu décomposable en sa présence.

Les essais tentés pour obtenir $\text{AzHg}^2\text{ClHgCl}^2$ m'ont conduit à conclure que l'existence de ce composé est probable, mais son instabilité en présence de l'eau nécessite, pour démontrer son existence, d'autres preuves que les résultats analytiques obtenus.

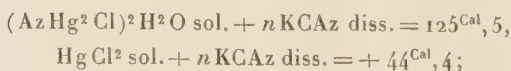
Données thermochimiques. — J'ai déterminé la chaleur de formation de ce composé $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgCl}^2$ solide à partir de ses constituants solides, par dissolution dans un excès de cyanure de potassium; les déterminations se rapportent à la température de 20° et la concentration dans l'état final est de

$$\text{Hg} = 200 = 12^1.$$

Premier cycle.



Second cycle.



d'où l'on tire

$$x = + 7^{\text{Cal}}, 6.$$

Cette valeur de $7^{\text{Cal}}, 6$ devrait être accrue de la chaleur mise en jeu dans l'hydratation du AzHg^2Cl qu'on peut supposer voisine de $+ 3^{\text{Cal}}$. Il en résulterait que la fixation du HgCl^2 solide sur $2\text{AzHg}^2\text{Cl}$ solide donnerait un effet thermique voisin de $+ 11^{\text{Cal}}, 0$.

Cette chaleur de formation est notable, et l'on s'explique que le chlorure mercurique déplace l'eau de $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$; elle indique de plus que ce composé est un sel doublement complexe : un véritable chloromercurate de dimercuriammonium.

Ayant démontré l'existence de la base ammoniacale $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3$, d'où dérive l'ancien chloramidure $\text{AzHg}^2\text{ClAzH}^4\text{Cl}$, j'ai pensé que le composé



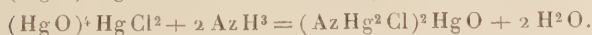
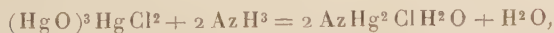
pourrait être le chlorure de la base complexe



On pourrait, en effet, faire dériver ce composé de l'oxychlorure connu $(\text{HgO})^4\text{HgCl}^2$ par fixation de 2AzH^3 , de même que $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ dérive de l'oxychlorure



par fixation de 2AzH^3 , suivant les équations :



Les tentatives faites pour préparer ce composé ne m'ont pas permis de l'isoler. J'ai essayé de l'obtenir par action de la potasse en solution aqueuse ou hydroalcoolique sur le $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgCl}^2$; mais, dans tous les cas, j'ai obtenu des corps contenant de l'eau.

Voici à titre d'indication les résultats analytiques de quelques préparations :

	Trouvé.	Moyenne.	Calculé pour	
			$(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgO}$.	$(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O} + \text{HgO}$.
Hg.	$\left. \begin{array}{c} 88,1 \\ 87,8 \\ 87,8 \\ 87,8 \end{array} \right\}$	87,8	89,6	88,2
Cl..	$\left. \begin{array}{c} 6,6 \\ 6,9 \\ 6,8 \\ 6,8 \end{array} \right\}$	6,7	6,36	6,2
Az..	$\left. \begin{array}{c} 2,6 \\ 2,57 \end{array} \right\}$	2,58	2,5	2,47

L'excès de chlore observé dans les analyses est attribuable à ce que la décomposition de $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgCl}^2$ par la potasse n'était jamais absolument totale.

L'action de l'ammoniaque en quantité ménagée sur l'oxychlorure $(\text{HgO})^4\text{HgCl}^2$ ne m'a pas donné de résultats. Mais le fait que j'ai obtenu un corps hydraté ne démontre pas la non existence du $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgO}$, il se peut que ce composé soit moins stable que le $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$ qui se forme. Tout ce qu'on peut conclure, c'est que l'existence du $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgO}$ est possible, mais jusqu'ici hypothétiquement. En tout cas, je persiste à considérer le composé $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgCl}^2$ comme un sel doublement complexe.

Action de l'ammoniaque. — En faisant agir l'ammoniaque dissoute à froid ou à chaud sur le $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgCl}^2$, on retombe sur un mélange de AzHg^2Cl AzH^1Cl et $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$, mélange qui, lavé à l'eau, conduit comme terme final au $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$, mais non au



comme on aurait pu le supposer.

En terminant ce sujet, j'ajouterai que si, au lieu de faire agir l'ammoniaque sur le chlorure mercurique en excès à chaud, on opère à froid, on constate que, suivant la concentration, la composition des précipités qu'on obtient dans ces conditions sont des mélanges des composés du genre $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgCl}^2$ et $\text{AzHg}^2\text{ClAzH}^4\text{Cl}$.

Parmi les divers composés analogues décrits, je ne considère que le $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgCl}^2$ comme existant. Ce fait montre l'aptitude du radical AzHg^2Cl à fixer le mercure des composés mercuriques aussi bien que l'azote ammoniacal.

TROISIÈME PARTIE.

Composés bromés de dimercuriammonium.

Les composés bromés de dimercuriammonium ont été moins étudiés que les composés chlorés et iodés similaires.

Mitscherlich a signalé l'existence d'un composé bromé : ce serait le AzHg^2Br , AzH^4Br . Weyl a prétendu qu'on ne pouvait isoler le AzHg^2Br . Hollmann et Marburg, conservant l'ancienne notation pour ce genre de combinaisons, ont signalé l'existence du $\text{AzH}^2\text{Br}(\text{Hg}^2\text{O})$ ou $\text{AzHg}^2\text{BrH}^2\text{O}$ dans la notation que j'ai adoptée. Ils l'écrivent sous cette forme en se basant sur ce fait qu'il est impossible de déshydrater un pareil corps sans le décomposer. P.-C. Ray a décrit le composé AzHg^2Br , 4HBr , qui selon moi n'est autre que le 2HgBr^2 , AzH^4Br ; en faisant agir sur ce corps la potasse étendue à froid, il a obtenu le corps $(\text{AzHg}^2\text{Br})^2\text{H}^2\text{O}$. Enfin Pesci, l'un de ceux qui avec Millon et Rammelsberg ont le plus contribué à l'étude des composés de dimercuriammonium, a signalé l'existence des composés AzHg^2Br , $3\text{AzH}^4\text{Br}$ et $4\text{AzHg}^2\text{Br}$,

$5\text{AzH}^4\text{Br}$ et finalement du AzHg^2Br ⁽¹⁾ obtenu dans l'action de la potasse ou de la soude sur le $4\text{AzHg}^2\text{Br}$, $5\text{AzH}^4\text{Br}$.

D'après ce court résumé de nos connaissances actuelles sur le sujet, il semblerait qu'il y a analogie complète entre les dérivés bromés et les dérivés chlorés du dimercuriammonium; nous verrons dans ce qui va suivre que, si l'analogie existe sur beaucoup de points, il y a cependant des dissemblances notables sur la manière d'être de ces corps en général; et tel corps, qui existe dans la série des composés chlorés n'a pas son pareil dans la série des composés bromés.

Les bromures de dimercuriammonium prennent naissance de même que les chlorures de deux façons différentes :

1° Par action de l'ammoniaque sur le bromure mercurique dissous; 2° par action de l'acide bromhydrique sur la base $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$, $4\text{H}^2\text{O}$.

Je commencerai par l'étude de la réaction



Action de l'ammoniaque dissoute sur le bromure mercurique dissous. — Le bromure mercurique est peu soluble dans l'eau, à la température ordinaire; un litre d'eau en dissout de 5^g à 6^g. La préparation des composés bromés de dimercuriammonium dans ces conditions, nécessiterait l'emploi de grandes quantités d'eau pour obtenir une dose notable de ces corps. Mais, comme dans l'action de l'ammoniaque sur le bromure mercurique il se forme du bromure d'ammonium, on peut favoriser la dis-

⁽¹⁾ Dans une Note aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, j'ai étudié le composé $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$ qui m'a permis d'obtenir le AzHg^2Br ; c'est par erreur que j'ai prétendu que ce dernier n'avait jamais été obtenu jusque-là, car j'ai reconnu depuis que Pesci l'avait obtenu par une voie différente.

solution du premier par l'emploi du second, ce qui permet d'opérer à la température ordinaire. On peut aussi solubiliser plus de sel mercurique dans l'eau par élévation de la température, mais dans ces conditions, on conçoit qu'on modifie la nature des composés qui se forment, les conditions de formation n'étant plus comparables.

I. Si l'on verse 1^l de solution saturée vers 15° de bromure mercurique dans une solution d'ammoniaque contenant dans 1^l une quantité légèrement supérieure au rapport $\frac{\text{Hg Br}^2}{2 \text{ Az H}^3}$, on constate, dans ce volume total de 2^l, la formation d'un précipité jaune orangé. En laissant déposer jusqu'au lendemain, on décante la liqueur claire surnageante, contenant du bromure d'ammonium formé dans la réaction, un excès d'ammoniaque et une trace de mercure. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave à l'eau froide ou tiède, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus que des traces de brome ou d'azote, et on le sèche sur plaques de porcelaine à 15° sur la baryte, puis à 100° à l'abri de la lumière, précaution importante. On constate : 1° qu'il a la même composition séché à 15° ou à 100°; 2° qu'il ne contient pas d'eau dans les deux cas.

Résultats analytiques.

	Séché à 15° sur Ba O.	Séché à 100°.
Hg.....	77,0	77,2
Br	19,8	19,7
Az	2,51	2,56

II. En dissolvant 10^g de bromure mercurique dans 100^{cm}³ d'une solution contenant 5^g de bromure d'ammonium, et versant le tout dans 1^l d'eau ammoniacale, dans un rapport tel que l'ammoniac soit en quantité légèrement supérieure au rapport $\frac{\text{Hg Br}^2}{2 \text{ Az H}^3}$, on constate la formation d'un

précipité blanc, qui, lavé à l'eau froide ou tiède, devient rapidement jaune; en continuant les lavages jusqu'à ce que les eaux ne contiennent plus que des traces de brome et d'azote en solution, recueillant le précipité et le séchant dans les mêmes conditions que dans le cas précédent, on trouve que le précipité a pour composition, séché à la température ordinaire ou à 100° :

Hg.....	77,0
Br	19,9
Az	2,60

il ne contient pas d'eau.

Si, au lieu d'opérer à froid, on répète les deux opérations ci-dessus vers 80°, on constate que le précipité est toujours jaune orangé et, si on le lave dans les mêmes conditions, on constate que la composition de ce précipité est encore la même :

Hg.....	76,8	77,0
Br	19,8	20,0
Az	2,54	2,50

De toutes façons, on arrive à un précipité jauné ayant une composition constante, un terme fixe de décomposition et qui, fait étrange, ne contient pas d'eau. Le corps est donc différent de celui qu'on obtient en traitant dans les mêmes conditions le chlorure mercurique, puisqu'on arrive ainsi au terme fixe connu $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$.

Avant d'interpréter ces résultats, je crois bon de poursuivre l'étude des faits observés.

III. J'ai ensuite opéré la même réaction en augmentant les concentrations des corps en présence. 50^s HgBr^2 ont été dissous dans une solution contenant 80^s AzH^4Br dans 400^{cm³} d'eau; cette solution a été versée dans 100^{cm³} d'une solution ammoniacale contenant ce corps en quantité supérieure au rapport $\frac{\text{HgBr}^2}{2\text{AzH}^3}$, le précipité blanc formé a été

séparé de l'eau mère, essoré sur plaque poreuse; une partie a été séchée à température ordinaire, l'autre séchée à 100°.

Les résultats analytiques ont été les suivants :

	Trouvé.		Calculé pour Az Hg ² Br, 3 Az H ⁴ Br.
	Séché à la température ordinaire.	Séché à 100°.	
Hg.....	51,6	51,2	50,76
Br.....	40,1	39,9	40,59
Az.....	6,9	6,75	7,12

Une deuxième préparation a été effectuée en partant de 50^g HgBr² dissous dans une dissolution contenant 50^g de Az H⁴ Br dans 200^{cm}³ d'eau, le tout versé dans 100^{cm}³ d'ammoniaque en excès. On a obtenu un précipité blanc qui, recueilli dans les mêmes conditions que précédemment et séché à la température ordinaire sur la baryte, a donné les résultats suivants à l'analyse :

Hg.....	} 51,7 51,9
Br.....	
Az.....	39,7 6,80

Les corps de ces deux préparations ne contiennent pas d'eau et sont d'aspect amorphe; leur composition est voisine de celle correspondant au Az Hg² Br, 3 Az H⁴ Br sans cependant être exactement la même.

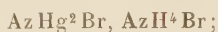
IV. En faisant une autre préparation de ce même corps dans des conditions identiques, c'est-à-dire en présence d'un léger excès d'ammoniaque, j'ai décanté l'eau mère et lavé le précipité par décantation à l'eau froide; après plusieurs lavages, on constate que le précipité prend une teinte légèrement jaune. A ce moment, j'ai arrêté les lavages, j'ai ajouté une très petite quantité de bromure d'ammonium en solution à l'eau surnageante et, en quel-

ques heures, le précipité était redevenu blanc. J'ai opéré deux préparations distinctes. Les précipités recueillis, et essorés sur plaques de porcelaine, séchés à la température ordinaire sur la baryte, sont amorphes et ne contiennent pas d'eau.

Ils ont fourni les résultats suivants à l'analyse :

	Trouvé				Calculé pour
	1 ^{re} préparation.		2 ^e préparation.		Az Hg ² Br, Az H ⁴ Br.
Hg...	67,6	68,1	67,7	67,9	67,56
Br...	27,1	27,0	27,0	27,2	27,01
Az...	4,62	4,65	4,66	4,68	4,74

Par suite le corps traité et obtenu dans ces conditions répond aussi exactement que possible au composé



il suffit, pour l'obtenir, d'arrêter les lavages à l'eau au moment où une légère teinte jaune apparaît.

Qu'arrive-t-il lorsqu'on épuise par l'eau, c'est-à-dire en l'absence d'ammoniaque : 1^o le précipité répondant approximativement à $\text{Az Hg}^2\text{Br, 3 Az H}^4\text{Br}$; 2^o le corps répondant exactement à $\text{Az Hg}^2\text{Br, Az H}^4\text{Br}$?

Si on lave le composé voisin de $\text{Az Hg}^2\text{Br, 3 Az H}^4\text{Br}$ par l'eau chaude ou froide, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus que des traces de brome ou de mercure, on arrive à un terme fixe répondant à la composition

Hg.....	77,0 à 77,3
Br.....	19,8 à 20,2
Az.....	2,48 à 2,55

qui est celle du corps obtenu dans les préparations I et II. De plus, on constate que l'eau de lavage contient de l'ammoniaque libre et du bromure mercurique en solution. La présence de ce dernier est indiquée d'une part par l'analyse de la solution et d'autre part par ce fait que, si aux premières eaux de lavage on ajoute un excès d'ammo-

niaque, il se précipite un corps répondant à



pour les conditions de concentration dans lesquelles j'ai opéré.

Le fait est important à noter, car il en résulte que le corps dont il s'agit est décomposé par l'eau et régénère le Hg Br^2 , c'est-à-dire que la réaction



paraît être une réaction réversible à la température ordinaire, ce qui n'était pas le cas des composés chlorés similaires.

Si l'on épuise de même par l'eau froide ou chaude le corps répondant à $\text{Az Hg}^2\text{Br}$, $\text{Az H}^1\text{Br}$, on arrive au composé de couleur jaune orange identique à ceux obtenus précédemment.

J'ai trouvé à l'analyse :

Hg.....	77,0 à 77,2
Br.....	20,0 à 20,4
Az.....	2,40 à 2,48

De plus, on constate la présence d'ammoniaque libre dans les eaux de lavage. Il est maintenant nécessaire d'interpréter ces résultats.

J'ai constaté que, dans tous les cas, le terme final de l'épuisement par l'eau des composés qui prennent naissance dans l'action de l'ammoniaque, en excès sur le bromure mercurique, a une composition constante.

La moyenne des analyses conduit en effet aux résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour	
		$\text{Hg}^2\text{Az}^1\text{Br}^6.$	$\text{Az Hg}^2\text{Br H}^2\text{O}.$
Hg.....	77,1	77,0	78,13
Br.....	20,1	20,5	15,61
Az.....	2,48	2,4	2,74
	99,68		

Comme ce composé ne contient pas d'eau, on conçoit qu'il ne peut être question du corps $\text{AzHg}^2\text{BrH}^2\text{O}$ dont la composition est très éloignée de celle qui a été trouvée, principalement en ce qui concerne le brome. Il en résulte, que, contrairement à ce qu'on aurait pu supposer par analogie avec les composés chlorés similaires, le terme auquel on arrive dans l'épuisement par l'eau des corps restant de l'action de l'ammoniaque sur le bromure mercurique est complètement différent de celui qu'on obtient en traitant de même les produits de l'action de l'ammoniac sur le chlorure mercurique.

Ce corps a, d'ailleurs, une composition complexe; malgré cela, il est bon de noter que, si un pareil corps n'a pu être obtenu dans les composés chlorés, son semblable existe dans la série des composés iodés. François a, en effet, isolé et décrit un composé cristallin répondant à la formule $\text{Hg}^9\text{Az}^4\text{I}^6$, le fait est important à signaler.

D'autre part, étant donné qu'il provient des composés AzHg^2Br , $3\text{AzH}^4\text{Br}$ et AzHg^2Br , AzH^4Br , il était naturel de penser qu'il devait contenir le groupement



qui est stable en présence de l'eau à la température ordinaire, et, puisque dans la décomposition des corps cités par l'eau il se forme du bromure mercurique suivant la réaction inverse de celle de leur formation, j'ai pensé qu'il s'agissait d'un composé de AzHg^2Br et de HgBr^2 , du genre de celui dont j'ai reconnu l'existence dans la série des composés chlorés et j'ai admis dans une première hypothèse que ce composé était le $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$.

L'hypothèse n'était pas faite sans soulever quelques difficultés, car on pouvait se demander si ce corps n'existait pas en puissance dans les composés admis comme étant AzHg^2Br , $3\text{AzH}^4\text{Br}$ ou AzHg^2Br , AzH^4Br , qui pouvaient être de la forme $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$, $x\text{AzH}^4\text{Br}$.

En fait, aucune analyse ne conduisait à confirmer ce point et, en prenant pour x des valeurs de 1, 2, etc., et de 4, 5, etc., on n'arrive à aucun résultat conforme avec l'expérience.

On verra dans la suite que ce composé $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$ provient de la décomposition de ses antécédents et qu'il se forme dans des conditions de concentration déterminées, par suite d'un antagonisme entre les bromures de mercure et d'ammonium en solution, et, lorsque le groupement AzHg^2Br se trouve en présence de solutions de bromure mercurique et de bromure d'ammonium suffisamment étendues, son affinité pour le premier devient plus grande que pour le second.

Obtention du AzHg^2Br . — D'ailleurs, l'hypothèse faite au sujet de la constitution de ce $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$ était susceptible d'une vérification expérimentale. Si l'on traite ce composé par une solution concentrée d'ammoniaque à chaud, on constate que du brome entre en solution sous forme de bromure d'ammonium, mais qu'il n'entre pour ainsi dire pas de mercure en solution; et, à condition de prolonger l'action pendant un temps suffisant, on constate que le corps se transforme dans le composé AzHg^2Br suivant la réaction



J'ai préparé ainsi le composé AzHg^2Br anhydre, signalé par Pesci et obtenu par une autre voie; son existence avait été contestée par Hoffmann et Marburg et d'autres auteurs.

Voici les résultats analytiques obtenus dans trois préparations différentes, le corps étant séché à 15° sur la baryte ou à 100° .

	Trouvé.				Calculé pour AzHg ² Br.
	I.	II.	III.	Moyenne.	
Hg.....	80,8	80,9	81,1	80,9	80,97
Br.....	16,4	16,0	16,1	16,1	16,18
Az.....	2,85	2,75	2,86	2,82	2,84

Ces résultats sont aussi concordants que possible ; le corps est de couleur jaune orangé, il paraît formé de très petits cristaux. Porté brusquement au rouge, il explose. S'il est chauffé lentement vers 400°, on voit apparaître subitement dans la masse quelques étincelles bleu paon, accompagnées d'un crépitement, et, bientôt, le corps est entièrement décomposé, avec formation de bromure mercurieux mêlé de mercure.

L'existence de ce composé anhydre AzHg²Br, ainsi que celle du AzHg²I, rend très vraisemblable celle du AzHg²Cl, quoique ce dernier n'ait jamais pu être séparé de l'eau qu'il contient. Jusqu'ici, il n'a été question d'aucun hydrate du AzHg²Br. Au moment où j'ai commencé l'étude de la réaction du bromure mercurique sur l'ammoniaque en solution, j'avais cru obtenir un hydrate AzHg²BrH²O dans l'action de l'ammoniaque en grand excès sur le bromure mercurique, en lavant d'une façon prolongée le précipité formé à l'eau ammoniacale chaude. J'avais obtenu un corps contenant de l'eau qui répondait sensiblement au AzHg²BrH²O, et j'avais signalé le fait dans une Note aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*; j'ai reconnu depuis que le corps ainsi obtenu était un mélange de (AzHg²Br)⁴HgBr² en petite quantité et de AzHg²Br insuffisamment desséché.

Si l'on abandonne à la température de 15° le AzHg²Br au contact de l'eau liquide ou dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, on constate, après plusieurs jours de contact, que le corps ne varie pas; si on l'abandonne

ensuite à 15° sur la baryte, on constate qu'il n'a pas fixé d'eau, et qu'il répond à la composition initiale AzHg^2Br .

Il ne semble donc pas exister d'hydrate de AzHg^2Br , ce qui différencie ces composés bromés des composés chlorés similaires; ce fait enlève toute importance aux conceptions de Hoffmann et Marburg sur la constitution de ces corps.

Arrivé à ce point de mon étude, ayant constaté des différences dans la façon dont se comportent les composés résultant de l'action de $\text{HgBr}^2 + 2\text{AzH}^3$, par rapport aux produits de l'action de $\text{HgCl}^2 + 2\text{AzH}^3$; étant donné, à part le $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$ et le AzHg^2Br , dont je considère l'existence comme démontrée, que les autres composés décrits sont de nature amorphe, qu'en particulier les résultats analytiques obtenus pour le AzHg^2Br , $3\text{AzH}^3\text{Br}$ n'étaient pas tout à fait satisfaisants, bien qu'on puisse les expliquer par un commencement de décomposition, par perte de bromure d'ammonium, j'ai cru devoir compléter les données fournies jusqu'ici en faisant une étude plus méthodique de la réaction qui les engendre.

J'ai essayé de faire pour ce genre de composés une application de la règle des phases, afin de démontrer, d'une façon plus certaine, leur existence. A cet effet, j'ai effectué la réaction $2\text{HgBr}^2 + 4\text{AzH}^3$ à une température de + 8° à + 10°C. sous des concentrations variables, en vases clos, à l'obscurité. Après un intervalle de temps de 21 à 45 jours, nécessité pour atteindre l'équilibre, intervalle pendant lequel les flacons étaient fréquemment agités, j'ai déterminé : 1° la composition du précipité formé; 2° la concentration des solutions en éléments mercure, brome et azote.

L'équilibre était considéré comme atteint, quand la concentration de deux prises de solution, effectuées à 3 ou 4 jours d'intervalle, était sensiblement constante.

J'avais constaté, au préalable, qu'un écart de 0°, 5 à 1°, 0

ne modifiait pas d'une façon sensible cette concentration, du moins au voisinage de 8°.

Ceci posé, le premier fait observé sur les divers systèmes étudiés, a été la présence constante, en petite quantité, d'ammoniaque libre en solution, indice d'une réaction limitée. J'ai même dosé, dans certains des systèmes étudiés, cette quantité d'alcali libre. A cet effet, j'ai abandonné un volume connu de la solution séparée du précipité dans un vase clos, à la température de 15°, en présence d'un volume connu d'acide sulfurique titré; mais, contrairement à ce qui se passe quand on opère le dosage par cette méthode classique, on constate que le dégagement d'ammoniaque est lent; on sait en effet que, habituellement, il suffit d'abandonner le corps en vase clos de 48 à 72 heures pour obtenir la totalité de l'ammoniaque. Dans le cas présent, au contraire, il a fallu attendre quelquefois plus de 8 jours avant que le titre de la solution d'acide sulfurique ne varie plus sensiblement. Je signale le fait sans en donner l'interprétation.

De plus si l'on verse dans les solutions en équilibre avec le précipité un excès d'ammoniaque, du moins dans les solutions des systèmes les plus concentrés, il se forme un nouveau précipité répondant à AzHg^2Br , AzH^4Br ou à un mélange de ce composé et du AzHg^2Br , $3\text{AzH}^4\text{Br}$. Étant donnée la présence de l'ammoniaque libre en solution, j'ai interprété ce résultat en admettant qu'il existait du bromure mercurique dans la solution, et qu'il s'agissait de la réaction limitée



Chacun des systèmes étudiés comporte trois composants indépendants : HgBr^2 , AzH^3 et H^2O , répartis en une phase vapeur ($\text{H}^2\text{O} + \text{AzH}^3$), une solution et une ou deux phases solides. Suivant le nombre des phases solides pré-

sentes à l'équilibre, ces systèmes, considérés comme isothermes, seront bivariants ou monovariants; par suite, les courbes de concentration des solutions en équilibre avec les phases solides seront continues ou présenteront des discontinuités suivant qu'elles sont en présence d'une ou deux phases solides; telles sont les prévisions de la règle des phases.

Pratiquement, une difficulté se présente dans la réalisation des concentrations variables : le bromure mercurique est peu soluble dans l'eau; par suite, le champ des variations est très limité. Pour l'étendre, j'ai dû recourir à l'emploi, dans l'état initial, d'un des composants du système qui se forme dans la réaction, le bromure d'ammonium, ce qui, dans certaines limites, ne doit pas modifier l'état du système à l'équilibre. Dans ces conditions, j'ai pu solubiliser une plus grande quantité de sel mercurique.

Les systèmes étudiés comportent trois séries :

A. État initial $2\text{HgBr}^2 + 4\text{AzH}^3$;

B. État initial $2\text{HgBr}^2 + 4\text{AzH}^3 + 6\text{AzH}^4\text{Br}$;

C. État initial $2\text{HgBr}^2 + 4\text{AzH}^3 + x\text{AzH}^4\text{Br}$, x étant variable.

Dans le cas où la composition du précipité ne répondait pas à celle de l'une des phases cherchées, j'ai admis que c'était un mélange contenant, par unité de masse, x parties de la phase qui le précède immédiatement et y parties de celle qui le suit dans la série des concentrations étudiées. Pour vérifier cette hypothèse, connaissant la teneur en Hg, Br et Az du mélange, j'ai déterminé x et y à l'aide de deux équations relatives à deux de ces éléments, et il restait comme contrôle deux équations conditionnelles : l'une relative au troisième élément, l'autre la condition $x + y = 1$. Or, dans tous les cas, ces vérifications se faisaient aux limites des erreurs expérimentales près, c'est-à-dire à 0,01 près.

Toutes les phases solides analysées ont été séparées, de la solution mère qui les entoure, au moyen de plaques de porcelaine poreuses, puis séchées vers 15° sur BaO. Aucune d'elles ne contient d'eau.

Composition centésimale des phases solides cherchées.

	(Az Hg ² Br) ⁴ Hg Br ² .	Az Hg ² Br, Az H ⁴ Br.	Az Hg ² Br, 3Az H ⁴ Br.
	a.	b.	c.
Hg.	77,0	67,56	50,71
Br.	20,5	27,01	40,59
Az.	2,4	4,74	7,12

TABLEAU I. — RÉSULTATS OBTENUS.

	Concentrations initiales			Solutions à l'équilibre.		
	en mol. gram. par litre.			Concentrations		
	Hg Br ² .	Az H ³ .	Az H ⁴ Br.	Hg.	Br.	Az.
A ₁	0,0125	0,025	0,000	traces	0,0154	0,0185
A ₂	0,0166	0,0332	»	0,00032	0,0172	0,0202
A ₃	0,025	0,050	»	0,00078	0,0241	0,0251
A ₄	0,050	0,100	»	0,0019	0,0525	0,0514
B ₁	0,0125	0,025	0,0375	0,00178	0,0497	0,0497
B ₂	0,025	0,050	0,075	0,0041	0,103	0,108
B ₃	0,0328	0,0656	0,0984	0,0061	0,133	0,133
B ₄	0,0365	0,075	0,1095	0,0060	0,132	0,133
B ₅	0,050	0,100	0,150	0,0070	0,170	0,169
B ₆	0,100	0,200	0,300	0,0124	0,333	0,338
C ₁	0,0180	0,036	0,01875	0,001	0,0315	0,0318
C ₂	0,050	0,100	0,006	0,0057	0,1172	0,1178
C ₃	0,050	0,100	0,150	0,0071	0,169	0,168
C ₄	0,100	0,200	0,160	0,0083	0,184	0,187
C ₅	0,125	0,250	0,306	0,0160	0,393	»

Phases solides.

	Hg.	Br.	Az.	Couleur.	Nombre.	Nature.
A ₁	76,5	20,8	2,6	Jaune	1	<i>a</i>
A ₂	71,0	24,6	3,9	»	2	<i>a</i> = 0,36; <i>b</i> = 0,64
A ₃	67,8	27,3	4,7	Blanc	1	<i>b</i>
A ₄	67,5	27,1	4,7	»	1	<i>b</i>
B ₁	68,0	27,2	4,8	»	1	<i>b</i>
B ₂	67,5	27,1	4,68	»	1	<i>b</i>
B ₃	66,2	27,9	4,82	»	2	<i>c</i> = 0,06; <i>b</i> = 0,93
B ₄	57,0	35,9	5,70	»	2	<i>c</i> = 0,64; <i>b</i> = 0,36
B ₅	53,0	38,6	6,7	»	1	<i>c</i>
B ₆	52,6	39,8	6,9	»	1	<i>c</i>
C ₁	67,6	27,0	4,74	»	1	<i>b</i>
C ₂	67,6	27,5	4,62	»	1	<i>b</i>
C ₃	53,4	39,3	6,91	»	1	<i>c</i>
C ₄	53,0	38,9	»	»	1	<i>c</i>
C ₅	52,4	39,6	6,82	»	1	<i>c</i>

L'examen des résultats montre qu'on obtient trois corps distincts :

Pour les plus faibles concentrations, le composé $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$ jaune précédemment étudié et non signalé jusqu'ici; pour les concentrations moyennes, le composé $\text{AzHg}^2\text{Br}, \text{AzH}^4\text{Br}$ pour lequel les résultats expérimentaux sont en accord avec le calcul.

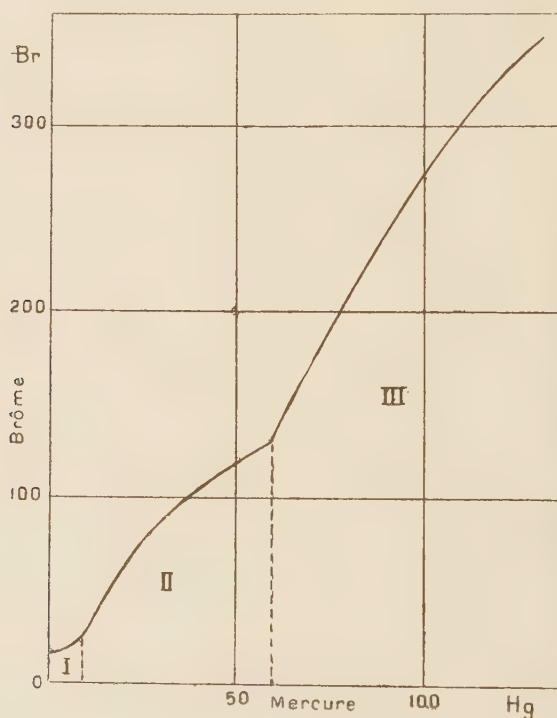
La phase qui se forme en présence des solutions les plus concentrées désignées par C ne répond jamais exactement à la formule $\text{AzHg}^2\text{Br}, 3\text{AzH}^4\text{Br}$; les résultats obtenus sont moins constants et se rapprochent plutôt de la formule $\text{AzHg}^2\text{Br}, 2,8\text{AzH}^4\text{Br}$.

Il faut donc admettre ou que l'équilibre n'était pas atteint, ce qui est peu vraisemblable, étant donné que ces systèmes ont été abandonnés pendant plus de 40 jours (certains systèmes, il est vrai, exigent des mois et des années pour atteindre l'équilibre), ou que dans l'essorage sur la porcelaine poreuse il y a un entraînement de bro-

mure d'ammonium; en faisant des préparations de ce corps en présence d'un excès de bromure d'ammonium, je me suis rapproché davantage de la composition théorique ainsi qu'on a pu le voir dans ce qui précède.

Enfin, dans la série des systèmes étudiés, on a constaté dans trois cas la formation d'un mélange de deux phases solides; ce sont les systèmes A_2 , B_3 et B_4 .

Pour ce qui concerne les solutions, en examinant les courbes de concentration des éléments, en rapportant



- I, domaine du $(\text{Az Hg}^2 \text{Br})^4 \text{Hg Br}^2$.
 II, domaine du $\text{Az Hg}^2 \text{Br}, \text{Az H}^4 \text{Br}$.
 III, domaine du $\text{Az Hg}^2 \text{Br}, 3 \text{Az H}^4 \text{Br}$.

les quantités de mercure trouvé en solution, aux quantités de brome ou d'azote, on observe une discontinuité entre

A_2 et A_3 , qui correspondent à la coexistence des deux phases solides a et b , pour les systèmes très dilués, et une autre discontinuité entre B_3 et B_4 où coexistent les deux phases b et c .

En présence des phases b et c c'est la réaction (1) précédemment écrite qui semble intervenir; en présence des phases a et b , c'est évidemment une réaction différente.

Ces résultats confirment bien l'existence des composés $(AzHg^2Br)^4HgBr^2$ et $AzHg^2Br, AzH^4Br$. L'existence du composé $AzHg^2Br, 3AzH^4Br$ peut être admise sous les réserves faites.

Du Tableau précédent on peut encore tirer quelques autres renseignements. On voit d'abord qu'en présence du $(AzHg^2Br)^4HgBr^2$, il n'existe pour ainsi dire pas de mercure en solution, simplement de l'azote et du brome et, fait important, de l'ammoniaque libre, ce qui est en accord avec l'hypothèse faite dans la manière d'exprimer sa constitution.

Le bromure mercurique en solution au contact de la solution étendue de bromure d'ammonium est pris de préférence à ce dernier par le $AzHg^2Br$.

D'ailleurs, d'après ce qui précède, ce Tableau peut être présenté d'une façon différente qui permet d'en faire un autre mode d'interprétation. Connaissant la composition des solutions en éléments, et le fait de la présence d'ammoniaque libre étant établi, on peut exprimer: 1° que le mercure est en solution à l'état de $HgBr^2$ sous la réserve qu'une petite quantité est dissoute à l'état de $AzHg^2Br$, peu soluble dans l'eau, mais plus soluble dans les solutions de AzH^4Br de plus en plus concentrées; 2° ayant déduit le brome combiné sous la forme $HgBr^2$, exprimer que le brome restant existe en solution à l'état de AzH^4Br ; 3° que l'azote en excès, ces déductions une fois faites, est à l'état d'ammoniaque libre. On arrive dans ces conditions aux résultats suivants:

TABLEAU II.

	Hg Br ² en mol. gram. par litre.	Az H ³ en mol. gram. par litre.	Az H ⁴ Br en mol. gram. par litre.
A ₁	0,00	0,00235	0,0154
A ₂	0,000307	0,00282	0,0177
A ₃	0,000736	0,00176	0,0208
A ₄	0,00284	0,0053	0,0472
B ₁	0,00168	0,0042	0,0466
B ₂	0,00386	0,0094	0,0988
B ₃	0,00578	0,0135	0,1225
B ₄	0,00578	0,0141	0,1184
B ₅	0,00668	0,0151	0,1442
B ₆	0,0115	0,0258	0,311

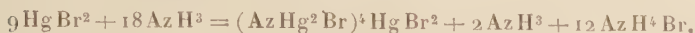
Les résultats de ce Tableau justifient en partie l'hypothèse de l'existence du bromure mercurique en solution, et expliquent le fait constaté de la présence d'ammoniaque libre, mais les dosages de ce dernier corps, effectués sur certains d'entre eux ne concordent pas avec ceux obtenus par le calcul ; l'ammoniaque trouvée expérimentalement est toujours moindre que celle indiquée par le calcul.

Dans certains cas, cette différence atteint $\frac{1}{5}$ de la quantité ainsi calculée. J'ai dit ailleurs que cette détermination expérimentale présentait quelques difficultés.

Si l'on compare les rapports $\frac{\text{Hg Br}^2}{\text{Az H}^3}$ pour les différents systèmes étudiés, on voit que ce rapport est grossièrement voisin de $\frac{\text{Hg Br}^2}{2 \text{Az H}^3}$ c'est-à-dire du rapport des deux composés dans l'état initial. Ce résultat indique qu'il s'agit bien d'une réaction limitée, mais la perturbation introduite par la présence en solution du AzHg^2Br en petite quantité, ôte toute précision à ces résultats calculés et ne permet pas de faire avec ces systèmes une application de la loi d'action de masse.

Pour les systèmes les plus dilués, en particulier pour le

système A₄, il est facile de voir que la réaction indiquée par l'expérience est exprimée, à de très petites différences près, par l'équation



Les faibles écarts peuvent s'expliquer par ce fait que j'ai admis que dans ces conditions le $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$ était peu soluble.

Pour compléter cette étude, j'ai cru devoir examiner les réactions inverses de celles étudiées, c'est-à-dire que j'ai mis les différentes phases solides en présence d'eau ou de solution de bromure d'ammonium et, après une durée de contact suffisant, à la même température 8° à 10°, j'ai examiné la concentration en éléments à l'équilibre.

Voici les résultats observés :

1° $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$. — Ce solide, mis en contact d'une solution contenant 15,5 de bromure d'ammonium par litre et 0,04 d'ammoniaque n'a pas changé de composition; après 27 jours, la solution avait sensiblement conservé sa concentration; j'ai constaté une petite quantité difficilement dosable de mercure en solution, elle correspond vraisemblablement à la solubilité du corps.

2° $\text{AzHg}^2\text{Br}, \text{AzH}^4\text{Br}$. — Ce corps a été mis en présence d'eau, dans des conditions telles que, l'équilibre étant atteint, il reste en contact les deux phases solides $\text{AzHg}^2\text{Br}, \text{AzH}^4\text{Br}$ et $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$; au moment de l'équilibre, la concentration des éléments en solution était la suivante, en atomes-grammes par litre :

$$\text{Hg} = 0,00028; \quad \text{Br} = 0,016; \quad \text{Az} = 0,019,$$

et cette solution contenait de l'ammoniaque libre; ces concentrations répondent sensiblement à celle du système A₂.

Le même composé $\text{AzHg}^2\text{Br}, \text{AzH}^4\text{Br}$ a été mis en présence d'une solution de bromure d'ammonium, dans les mêmes conditions de température, et après 27 jours de

contact, l'équilibre paraissant atteint, j'ai examiné la phase solide et la solution. La phase solide répondait sensiblement à AzHg^2Br , $3\text{AzH}^4\text{Br}$:

	Trouvé.
Hg.....	51,5
Br.....	39,8
Az.....	6,83

La solution contenait de l'ammoniaque libre, et les éléments présents étaient à la concentration, en atomes-grammes par litre, de $\text{Hg}=0,0114$; $\text{Br}=0,301$; $\text{Az}=0,301$, c'est-à-dire que le système était voisin du système B_6 du Tableau I.

Il s'agit donc bien de phénomènes réversibles.

Il était intéressant de constater la façon dont se comporte le AzHg^2Br lui-même au contact d'une solution concentrée de bromure d'ammonium, j'ai mis ces corps en présence dans les rapports moléculaires suivant



à la température de 8° à 10° . Après un mois de contact, le corps n'a pas changé de couleur, il ne paraît pas se transformer; on constate néanmoins la présence d'ammoniaque libre en solution, preuve d'une réaction.

Ayant abandonné ce système pendant 92 jours après ce temps, le corps était resté *jaune* contrairement à ce qu'on aurait pu penser, car il était naturel d'admettre qu'on obtiendrait dans ces conditions le AzHg^2Br , $3\text{AzH}^4\text{Br}$ blanc.

J'ai alors examiné, *en dehors de toute question d'équilibre*, la composition des précipités jaunes et la concentration des éléments en solution.

J'ai trouvé pour le corps jaune essoré sur porcelaine, séché à 15° sur la baryte, la composition centésimale suivante :

$$\text{Hg} = 56,6; 56,7 \quad \text{Br} = 36,2; 36,1 \quad \text{Az} = 6,4.$$

Cette analyse correspond à un mélange de



et de



J'insiste sur ce fait qu'après une si longue durée l'équilibre n'était pas atteint et, phénomène plus singulier, ce corps était resté jaune orange. On peut donc se demander si ce corps, AzHg^2Br , provenant du $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$, n'est pas dans un état de condensation différent de celui dans lequel il se trouve dans les composés blancs étudiés précédemment; la lenteur avec laquelle il se transforme serait en faveur de cette hypothèse. J'ai cru devoir signaler ce fait pour montrer la complexité de ce genre de composés mercuriels.

Quant à la solution surnageante, elle contenait en atomes-grammes par litre : $\text{Hg} = 0,026$; $\text{Br} = 0,602$; $\text{Az} = 0,805$; ou, en grammes par litre : $\text{HgBr}^2 = 9,36$; $\text{AzH}^4\text{Br} = 73,5$; $\text{AzH}^3\text{libre} = 0,800$.

J'ai aussi étudié l'influence de l'élévation de température sur la réaction $2 \text{HgBr}^2 + 4 \text{AzH}^3$. A 30° ce système fournit une solution plus concentrée en mercure, brome et azote, c'est-à-dire que la réaction se limite davantage. Les données thermochimiques relatives à ce genre de composés montrent que la réaction est exothermique; par suite la décomposition plus avancée des produits par élévation de température est conforme au principe du déplacement de l'équilibre.

Action de l'eau à 100° . — Si l'on traite, au contact de l'eau à 100° , le composé $\text{AzHg}^2\text{Br}, \text{AzH}^4\text{Br}$ dans un ballon en relation avec un serpentín Schlœsing, recueillant l'eau ammoniacale qui distille dans ces conditions et arrêtant l'action au moment où il ne distille plus d'ammoniac, on observe qu'à ce moment le solide dans le ballon a pour composition $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$. De la quantité d'ammo-

niac recueilli à la distillation, et de l'étude de la solution restant dans le ballon, on déduit que la décomposition s'opère suivant l'équation



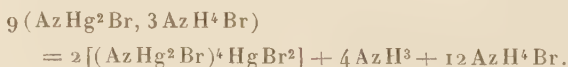
tandis qu'à la température ordinaire (15°) la décomposition totale par l'eau du même corps s'opérerait suivant l'équation



Le composé $\text{Az Hg}^2 \text{ Br, 3 Az H}^4 \text{ Br}$, traité à 100° dans les mêmes conditions, donne lieu à la formation d'ammoniac, et ce dégagement une fois terminé, on constate que le solide résiduel du ballon a pour composition $(\text{Az Hg}^2 \text{ Br})^4 \text{ Hg Br}^2$. De la quantité d'ammoniac dégagé et de l'étude des corps restant en solution on déduit que la décomposition s'effectue sensiblement suivant l'équation



tandis qu'à la température ordinaire la décomposition totale du même corps par l'eau s'effectuerait suivant l'équation



Il résulte de ces données que les composés $\text{Az Hg}^2 \text{ Br}$ à 1 et $3 \text{ Az H}^4 \text{ Br}$ sont d'autant plus instables que la température s'élève; le même fait a été signalé dans le cas des composés chlorés. Le corps $(\text{Az Hg}^2 \text{ Br})^4 \text{ Hg Br}^2$ est jusqu'à 100° le terme constant de leur décomposition; ils diffèrent en cela des composés chlorés, tandis que dans ces derniers le terme constant de décomposition est le $\text{Az Hg}^2 \text{ Cl H}^2 \text{ O}$ à des températures comprises entre 10° et 50°. Je n'ai pu

trouver son semblable dans la série des composés bromés; à 100°, le terme final stable serait $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgCl}^2$. Ceci montre qu'avec ce genre de composés complexes il faut éviter de conclure par analogie.

Toutefois, j'ai cherché à obtenir un hydrate du composé AzHg^2Br par une autre voie. En faisant agir l'acide chlorydrique sur la base ammonio-mercurique, j'ai obtenu, on se le rappelle, dans la série des composés chlorés un corps $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$ différent de $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$, et il ne m'a jamais été possible de passer de l'un à l'autre.

Si l'on traite la base $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}$, $4\text{H}^2\text{O}$ provenant de l'oxyde rouge ou de l'oxyde jaune de mercure par $\text{HBr} = 2^1$, en laissant les corps en contact 24 heures à l'obscurité, on obtient un corps orangé avec le premier et un corps jaune avec le second. Ces corps, essorés sur des plaques poreuses, puis séchés sur la baryte à 15°, retiennent après plusieurs jours une petite quantité d'eau, laquelle ne répond à aucun composé défini, puisque le corps, porté à 100°, laisse dégager une quantité d'eau correspondant à 0,04 ou 0,05 pour 100. En analysant les produits ainsi obtenus et séchés à 100°, on obtient :

	Base de l'oxyde jaune.	Base de l'oxyde rouge.	Calculé pour AzHg^2Br .
Hg	80,8	81,0	80,97
Br	15,8	15,7	16,18
Az	2,90	2,88	2,84

Donc le produit obtenu dans ces conditions répond au AzHg^2Br anhydre et, contrairement à ce qui a lieu dans le cas des composés chlorés, on n'obtient pas d'hydrate défini. Ceci rend encore plus problématique l'existence d'un tel hydrate.

Pour compléter cette étude des dérivés bromés j'ai recherché si, à côté du composé $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$ dont je n'ai pas trouvé de terme correspondant dans la série des

dérivés chlorés, il existe un composé $(\text{AzHg}^2\text{Br})^2\text{HgBr}^2$ correspondant au composé chloré similaire. A cet effet, j'ai traité des solutions aqueuses plus ou moins concentrées de bromure mercurique à 80° par une quantité d'ammoniaque dissoute, telle que cette quantité ne soit pas supérieure au rapport $\frac{\text{HgBr}^2}{\text{AzH}^3}$. J'ai obtenu dans ces conditions des corps jaunes répondant à la composition centésimale moyenne suivante :

	Trouvé.	Calculé pour $(\text{AzHg}^2\text{Br})^2\text{HgBr}^2$.
Hg.....	73,9	74,19
Br.....	23,4	23,7
Az.....	2,3	2,08

Ce composé existe donc comme le dérivé chloré. En présence de l'eau à froid, il ne laisse entrer en solution qu'une quantité de mercure, de brome et d'azote si faible qu'il n'est guère possible de dire si ces quantités correspondent à une solubilité propre ou à une légère décomposition avec formation de AzHg^2Br et de bromure mercurique. Traité par l'eau à chaud, il abandonne ce dernier corps en solution et donne le $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$.

Données thermochimiques relatives aux composés bromés de dimercuriammonium. — L'étude thermochimique de ces divers composés a été conduite comme celle des composés chlorés, c'est-à-dire que les corps ont été dissous dans le calorimètre en présence d'un excès constant d'une solution de cyanure de potassium à la concentration $\text{KCAz} = 2^1$.

Je dois dire que la dissolution des composés bromés s'opère dans ces conditions d'une façon beaucoup plus lente que les dérivés chlorés similaires, si bien qu'en raison des corrections qui en résultent, la précision des résultats ne peut être considérée comme approchée qu'à

0,2 ou 0,3 grande calorie; malgré cela, ces déterminations sont encore très suffisantes pour donner des indications sur ce sujet.

Toutes les déterminations rapportées ont été faites à une température de 7° à 10° et la concentration dans l'état final correspondait à $\text{Hg} = 200 = 12^1$.

AzHg^2Br . — Le AzHg^2Br provient du



traité par l'ammoniaque; il s'agit donc d'un corps dans un état de condensation inconnue; il se dissout dans KCAz à la faveur de la réaction

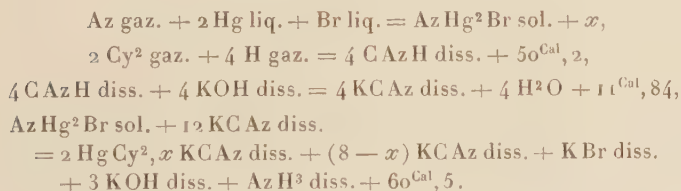


favorisée d'ailleurs par l'action secondaire du cyanure de mercure sur le cyanure de potassium en excès.

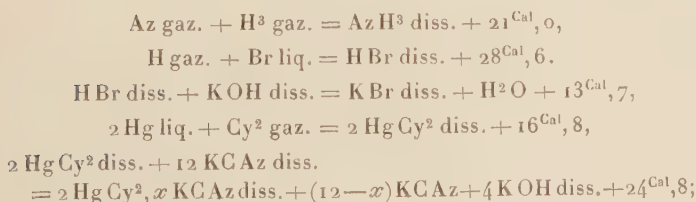
Chaleur de formation à partir des éléments. — J'ai trouvé que $\text{AzHg}^2\text{Br sol.} + 12\text{KCAz diss.}$ dégage $+60^{\text{Cal}}, 5$.

J'en ai déduit sa chaleur de formation à partir des éléments pour la considération des cycles suivants:

Premier cycle.



Second cycle.



d'où l'on tire

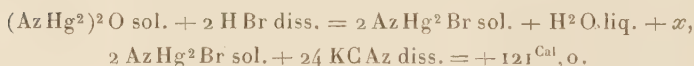
$$x = -17^{\text{Cal}}, 6.$$

Ce corps est donc nettement endothermique à partir des éléments, ce qui explique en partie sa nature explosive et son instabilité relative.

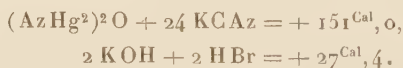
Il est à remarquer que les composés bromés de dimercuriammonium sont beaucoup plus sensibles à l'action de la lumière que les composés chlorés. Le AzHg^2Br en particulier, abandonné au soleil pendant 24 heures, subit un commencement de décomposition avec mise en liberté de mercure libre. Tous ces dérivés doivent être conservés à l'abri de la lumière.

Chaleur de neutralisation. — Cette quantité de chaleur se déduit de la considération des deux cycles qui suivent :

Premier cycle.

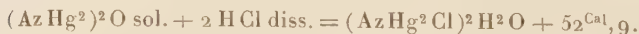


Second cycle.



On tire de là $x = +57^{\text{Cal}}, 4$, soit $+46^{\text{Cal}}, 2$ pour la chaleur de neutralisation à partir de la base à $4\text{H}^2\text{O}$.

J'ai trouvé précédemment, pour la neutralisation par l'acide chlorhydrique,

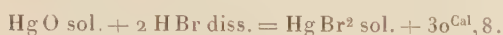
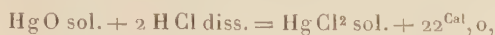


Il est à remarquer que la chaleur de neutralisation par l'acide chlorhydrique avec formation du AzHg^2Cl anhydre donnerait lieu à un dégagement de chaleur moindre, qu'on peut estimer par analogie à $+2^{\text{Cal}}, 0$. Il résulte donc de ces données que la chaleur de neutralisation de la base

anhydre par l'acide bromhydrique surpasse celle de l'acide chlorhydrique d'environ $7^{\text{Cal}}, 0$.

On retrouve donc dans ce genre de composés complexes un caractère spécifique à ce point de vue de l'élément mercure dont l'oxyde dégage plus de chaleur avec le premier acide qu'avec le second.

Je rappelle à titre de comparaison les chaleurs de neutralisations de l'oxyde mercurique par ces deux acides



La différence entre ces deux chaleurs de neutralisation est de $8^{\text{Cal}}, 8$, c'est-à-dire qu'elle est de l'ordre de grandeur de celle que j'ai trouvée dans le cas de la base du mercuriammonium. Il est vrai que, dans ce cas, il s'agit d'un complexe contenant 4Hg au lieu d'un; quoi qu'il en soit, le mercure conserve dans ces corps son caractère spécial à ce point de vue.

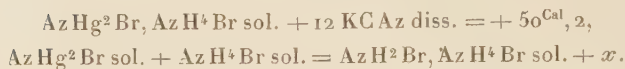
Le AzHg^2Br , obtenu à partir de la base et de l'acide bromhydrique dissous dans le cyanure de potassium en excès, m'a donné à peu près les mêmes résultats que le premier, les différences trouvées étant de l'ordre des erreurs expérimentales possibles.

Chaleur de formation des deux composés



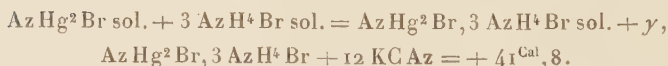
considérés comme sels doubles. — Ces chaleurs de formation ont été déterminées par la considération des cycles qui suivent; j'ai au préalable mesuré la chaleur de dissolution de ces composés dans un excès de cyanure de potassium. Je prends toujours comme AzHg^2Br initial celui provenant de



*Chaleur de formation du AzHg^2Br , AzH^4Br .**Premier cycle.**Second cycle.*

On en tire $x = + 7^{\text{Cal}}, 2$ ou $11^{\text{Cal}}, 6$ à partir de AzH^4Br dissous. Cette valeur $+ 7^{\text{Cal}}, 2$ est un peu inférieure à la quantité $6^{\text{Cal}}, 8 + \varepsilon$ relative aux dérivés chlorés similaires, d'autant que ε , chaleur d'hydratation, peut être estimée à environ $+ 2^{\text{Cal}}, 0$, ce qui explique que ces composés sont un peu moins stables que les composés chlorés.

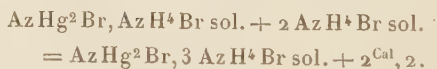
Malgré cela la valeur $7^{\text{Cal}}, 2$ est encore bien supérieure à celle qu'on trouve habituellement pour la chaleur de formation des sels doubles solides à partir de leurs composants dans l'état solide, et il y a lieu de prévoir que le composé $\text{AzHg}^2\text{Br}, \text{AzH}^4\text{Br}$ est un sel complexe.

*Chaleur de formation du $\text{AzHg}^2\text{Br}, 3 \text{AzH}^4\text{Br}$.**Premier cycle.**Second cycle.*

On en tire

$$y = + 9^{\text{Cal}}, 4;$$

d'où l'on déduit



La chaleur de fixation des deux dernières molécules de

AzHg^4Br est beaucoup plus faible que celle qui correspond à la fixation de la première molécule, ce qui est en accord avec la règle expérimentale de Thermochimie connue. Cette quantité de $2^{\text{Cal}}, 2$ est de l'ordre de grandeur de celle qu'on observe dans la formation des sels dits doubles. J'ai aussi déterminé les chaleurs de formation des deux composés $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$ et $(\text{AzHg}^2\text{Br})^2\text{HgBr}^2$ en les envisageant comme des sels doubles, et par dissolution de ces corps dans un excès de cyanure de potassium.

Voici les cycles considérés et les déterminations expérimentales qui s'y rapportent :

$$1^{\circ} \quad (\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2.$$

Premier cycle.

$$\begin{aligned}
 4 \text{ AzHg}^2\text{Br sol.} + \text{HgBr}^2 \text{ sol.} &= (\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2 \text{ sol.} + x, \\
 (\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2 \text{ sol.} + 54 \text{ KC Az diss.} &= 262^{\text{Cal}}, 2.
 \end{aligned}$$

Second cycle.

$$\begin{aligned}
 4 \text{ AzHg}^2\text{Br} + 48 \text{ KC Az diss.} &= + 242^{\text{Cal}}, 0, \\
 \text{HgBr}^2 \text{ sol.} + 6 \text{ KC Az diss.} &= + 35^{\text{Cal}}, 4;
 \end{aligned}$$

d'où l'on tire

$$x = + 15^{\text{Cal}}, 2.$$

$$2^{\circ} \quad (\text{AzHg}^2\text{Br})^2\text{HgBr}^2.$$

Premier cycle.

$$\begin{aligned}
 2 \text{ AzHg}^2\text{Br sol.} + \text{HgBr}^2 \text{ sol.} &= (\text{AzHg}^2\text{Br})^2\text{HgBr}^2 \text{ sol.} + y, \\
 (\text{AzHg}^2\text{Br})^2\text{HgBr}^2 \text{ sol.} + 30 \text{ KC Az diss.} &= + 145^{\text{Cal}}, 5.
 \end{aligned}$$

Second cycle.

$$\begin{aligned}
 2 \text{ AzHg}^2\text{Br sol.} + 24 \text{ KC Az diss.} &= + 121^{\text{Cal}}, 0, \\
 \text{HgBr}^2 \text{ sol.} + 6 \text{ KC Az diss.} &= + 35^{\text{Cal}}, 4;
 \end{aligned}$$

d'où l'on tire

$$y = + 10^{\text{Cal}}, 9.$$

On déduit de ces données

$$\begin{aligned}
 (\text{AzHg}^2\text{Br})^2\text{HgBr}^2 \text{ sol.} + 2 \text{ AzHg}^2\text{Br sol.} \\
 = (\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2 \text{ sol.} + 4^{\text{Cal}}, 3.
 \end{aligned}$$

Ces résultats montrent que l'effet thermique mis en jeu dans la fixation de HgBr^2 sur AzHg^2Br est notable et du même ordre de grandeur que celui qu'on observe dans le cas du composé chloré similaire.

On peut en conclure à une identité de constitution. Ce dégagement de chaleur élevé à partir des composants solides indique que ce corps est vraisemblablement un sel complexe et non un sel double, ainsi que l'écriture de sa formule le laisse supposer.

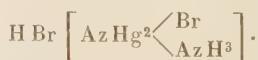
La fixation de $2\text{AzHg}^2\text{Br}$ sur le $(\text{AzHg}^2\text{Br})^2\text{HgBr}^2$ donne encore lieu à un dégagement de chaleur non négligeable $+ 4^{\text{Cal}}, 3$.

Et la valeur $15^{\text{Cal}}, 2$ trouvée pour la formation du $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$ à partir de AzHg^2Br solide et HgBr^2 est la plus forte de celles qui ont été trouvées dans le cours de mes recherches. Ceci explique la grande stabilité de ce corps, et ce fait qu'on le retrouve constamment comme terme ultime de décomposition de tous les autres, d'autant que la quantité $15^{\text{Cal}}, 2$ doit encore être accrue si l'on envisage sa formation à partir de HgBr^2 dissous.

Je n'ai pu parvenir à établir la constitution de ces composés complexes. Je suis néanmoins porté à les considérer comme des bromomercurates de dimercuriammonium.

BROMURE DE DIMERCURIAMMONIUM AMMONIACAL.

Les données thermochimiques relatives au composé $\text{AzHg}^2\text{Br}, \text{AzH}^4\text{Br}$ m'ont conduit à envisager ce corps comme un composé doublement complexe qu'on peut représenter par exemple par la formule



En fait, j'ai réussi à obtenir, non le composé $(\text{AzHg}^2\text{Br})\text{AzH}^3$ vraisemblablement très instable, mais :

1° les composés $(\text{AzHg}^2\text{Br})^2\text{AzH}^3$ correspondant au composé chloré que j'ai signalé au cours de ce travail, 2° le composé $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{AzH}^3$.

$(\text{AzHg}^2\text{Br})^2\text{AzH}^3$. — Pour préparer ce corps, j'ai soumis le AzHg^2Br à l'action de l'ammoniac gazeux sous pression; 4^g à 5^g du corps solide sont mis dans un tube; on liquéfie sur ce corps une quantité d'ammoniac telle qu'une fois le tube scellé et ramené à 15°, ce composé prenne l'état gazeux sous pression. Dans ces conditions, on constate que le composé AzHg^2Br jaune orangé change de teinte et devient rouge; quand la totalité du solide a pris cette teinte uniforme, le tube scellé refroidi à — 60° est ouvert. On dégage l'ammoniac en excès sur le mercure; si on l'abandonne ensuite sur le chlorure de méthyle bouillant à — 21°, contenu dans un tube de Dewar, et qu'on attende la cessation du dégagement gazeux, si l'on analyse à ce moment ce composé rouge, on trouve qu'il répond à la composition $(\text{AzHg}^2\text{Br})^2\text{AzH}^3$:

	Trouvé.	Calculé pour $(\text{AzHg}^2\text{Br})^2\text{AzH}^3$.
Hg.....	79,2	79,6
Br.....	16,0	15,9
Az.....	4,15	4,18

A la température de la glace fondante, ce corps présente une tension faible; malgré cela, il se décompose assez lentement pour qu'on puisse le manipuler vers 4° ou 5° sans qu'il s'altère notablement. Maintenu à 15° pendant 15 heures dans une cloche en présence d'anhydride phosphorique, il n'avait perdu après ce temps que $\frac{1}{3}$ de AzH^3 environ.

Il est donc beaucoup moins stable que le corps chloré correspondant.

Abandonné à la température ordinaire sur l'anhydride phosphorique, il ne perd que la moitié de l'ammoniac

additionnel qu'il contient, et donne un composé $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{AzH}^3$, c'est-à-dire dans lequel le groupement condensé $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4$ apparaît de nouveau. Ce dérivé ammoniacal est extrêmement avide d'eau, fait auquel on pouvait ne pas s'attendre. L'ayant abandonné dans une étuve à air à 100° pour essayer d'en dégager l'ammoniac résiduel, j'ai constaté qu'il était loin d'avoir perdu du poids. Il avait fixé une petite quantité d'eau dont je fus incapable de le séparer.

L'ayant alors abandonné à l'air, à la température ordinaire, jusqu'à ce que l'augmentation de poids se fût arrêtée, j'ai observé qu'en le portant à nouveau à 110° dans un courant d'air sec, il était impossible de lui enlever cette eau fixée sans le décomposer complètement.

Le corps ainsi obtenu répondait à la composition $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{AzH}^3\text{H}^2\text{O}$:

	Trouvé.	Calculé.
Hg.....	79,2	79,56
Br	16,00	15,91
Az.....	3,42	3,48
H ² O	1,10	1,05

Ainsi le composé AzHg^2Br , sur lequel je n'ai pu fixer l'eau, était devenu apte, une fois combiné à l'ammoniac, à fixer ce composé.

Ce fait montre la complexité de ce genre de combinaisons; le phénomène est d'autant plus surprenant que je n'ai rien trouvé d'analogue dans le cas des composés chlorés similaires.

CONCLUSIONS.

J'ai cherché au cours de ce travail, d'une part, à préciser certains faits plus ou moins bien établis concernant les composés de dimercuriammonium et, d'autre part, à

déterminer, dans la mesure du possible, la constitution de quelques-uns des composés que j'ai rencontrés.

Au sujet de la base ammonio-mercurique, j'ai été amené à conclure que, de tous les hydrates décrits, deux me paraissent seuls exister : 1° le $(\text{AzHg}^2)^2\text{O}, 4\text{H}^2\text{O}$ signalé par Gerresheim ; 2° le $(\text{AzHg}^2)^2\text{OH}^2\text{O}$. Quant aux hydrates à 5, 3 et $2\text{H}^2\text{O}$, je considère leur existence comme des plus douteuses. J'ai étudié la chaleur de formation de ces hydrates et de la base anhydre ; celle-ci est formée, à partir des éléments, avec une grande absorption de chaleur, ce qui explique en partie sa nature de corps explosif.

Dans la formation des hydrates, à partir de l'oxyde mercurique et de l'ammoniaque, la quantité de chaleur due à l'hydratation est prépondérante. J'ai, de plus, vérifié l'instabilité relative de cette base hydratée à la température ordinaire, et sa décomposition en oxyde de mercure et ammoniaque en présence d'eau à 100° .

Dans ces conditions, il se forme un oxyde mercurique brun cristallin différent d'aspect des oxydes jaune et rouge connus.

Dans la série des dérivés chlorés, j'ai été conduit à établir une distinction entre le chlorure de dimercuri ammonium $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ provenant de l'action de l'ammoniaque sur le chlorure mercurique en solution et le composé $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$ résultant de la neutralisation par l'acide chlorhydrique de la base provenant de l'oxyde mercurique jaune. J'ai signalé l'existence du $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^4\text{H}^2\text{O}$ obtenu en neutralisant, par le même acide, la base dérivée de l'oxyde rouge. N'ayant pu réussir à passer de l'un de ces composés à l'autre, j'ai admis qu'ils ne constituaient pas des hydrates successifs d'un même composé AzHg^2Cl , mais bien des corps distincts par leur état de condensation, savoir $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^n$, $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^{2n}$ et $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^{4n}$, états de condensation attribuables à la diversité de leur origine,

bien que jusqu'ici on ait admis que ces corps fussent identiques.

Ayant considéré dans une première étude les deux composés connus AzHg^2Cl , AzH^4Cl et AzHg^2Cl , $3\text{AzH}^4\text{Cl}$ comme de véritables chlorures doubles de dimercuriammonium et d'ammonium, j'ai été conduit, grâce à la méthode thermochimique, à envisager ces corps comme des composés doublement complexes.

J'ai, en effet, pu démontrer l'existence de deux chlorures de dimercuriammonium ammoniacaux, l'un $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{AzH}^3$, l'autre $\text{AzHg}^2\text{ClAzH}^3$, et, par extension, j'ai admis hypothétiquement l'existence d'un composé $(\text{AzHg}^2\text{Cl})3\text{AzH}^3$, tous corps de caractère basique dans lesquels le groupement AzHg^2 dimercuriammonium joue le rôle d'un métal.

Il en résulte que les deux composés cités peuvent s'écrire



J'ai constaté encore dans cette série la faculté que possède un même composé, l'ammoniac, de saturer un groupement AzHg^2Cl , puis l'autre $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2$; mais dans ce cas, contrairement à ce qui se passe pour les hydrates, on peut passer d'un terme à l'autre; il est vrai que le AzHg^2Cl a dans les deux cas la même origine. Mais je n'ai pu fixer l'ammoniac sur le composé $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{H}^2\text{O}$ provenant de la base.

Toujours sur le sujet des composés chlorés, j'ai préparé directement le composé $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgCl}^2$ en partant du $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ et du HgCl^2 ; j'ai montré qu'on l'obtient également en traitant le chlorure mercurique par une quantité limitée d'ammoniaque. Je considère que tous les autres composés décrits et obtenus par cette voie sont des mélanges de ce corps avec ceux du genre AzHg^2Cl , AzH^4Cl .

J'ai envisagé comme probable l'existence du $\text{AzHg}^2\text{ClHgCl}^2$ sans l'avoir démontrée. L'étude thermochimique du $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgCl}^2$ montre que ce corps est un sel doublement complexe : un chloromercurate de dimercuriammonium. J'ai fait l'hypothèse que c'était le chlorure d'une base $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgO}$, sorte d'oxychlorure double, sans avoir pu contrôler l'hypothèse expérimentalement.

Quoi qu'il en soit, ce composé $(\text{AzHg}^2\text{Cl})^2\text{HgCl}^2$ est le plus stable de tous; quand on élève la température, c'est le terme auquel on arrive en traitant ces divers composés chlorés par l'eau à 100° . Les faits établis montrent l'aptitude du groupement AzHg^2Cl à fixer le mercure aussi bien que l'ammoniaque.

Dans la série des composés bromés, qui ont été beaucoup moins étudiés, j'ai constaté une certaine analogie avec les composés chlorés correspondants; mais à côté de cela, il existe des dissemblances qui montrent combien il faut se défier des généralisations hâtives.

Tandis que la réaction



est pratiquement totale à la température ordinaire (10°), et qu'il faut atteindre 70° à 80° pour constater pratiquement qu'elle est limitée, la réaction correspondante $2\text{HgBr}^2 + 4\text{AzH}^3$ est limitée dès la température de 10° ; il en résulte des différences notables dans la manière d'être de ces combinaisons. Ainsi, à la température ordinaire, le terme final de l'épuisement par l'eau reconnu dans l'action de 2HgCl^2 sur 4AzH^3 est le $\text{AzHg}^2\text{ClH}^2\text{O}$ dans le cas de la réaction du 2HgBr^2 sur 4AzH^3 , j'ai montré que ce terme final est le $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$ ou $\text{Az}^4\text{Hg}^3\text{Br}^6$. Il y a là une sorte de décalage dans les deux séries sous la dépendance de la température. En partant du $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$, j'ai obtenu le AzHg^2Br , et j'ai aussi reconnu l'existence du composé $(\text{AzHg}^2\text{Br})^2\text{HgBr}^2$.

Les données thermochimiques me font supposer que ce corps et le $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{HgBr}^2$ sont des sels doublement complexes des bromomercures de dimercuriammonium.

Après m'être assuré de leur existence par la règle des phases, j'ai été amené également à considérer les deux composés $\text{AzHg}^2\text{Br}, \text{AzH}^4\text{Br}$ et $\text{AzHg}^2\text{Br}, 3\text{AzH}^4\text{Br}$, comme des sels de bases ammoniacales complexes, au nombre desquelles j'ai pu isoler la base $(\text{AzHg}^2\text{Br})^2\text{AzH}^3$ moins stable que la base chlorée correspondante, et la base $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{AzH}^3$ et son hydrate $(\text{AzHg}^2\text{Br})^4\text{AzH}^3\text{H}^2\text{O}$, ce dernier non existant dans la série des composés chlorés. Par extension j'ai représenté les deux composés précipités de la façon suivante :



en constatant toujours cette formation de composés condensés contenant $(\text{AzHg}^2\text{Br})^{2n}$, $(\text{AzHg}^2\text{Br})^{4n}$. De plus, contrairement aux résultats connus à ce jour, il m'a été impossible d'obtenir un composé résultant de la combinaison du AzHg^2Br et de l'eau; il y a là une différence notable avec les dérivés chlorés correspondants.

Les chaleurs de neutralisation de la base par les acides chlorhydriques et bromhydriques montrent que, dans ce genre de composés, le mercure conserve son caractère spécial; il dégage plus de chaleur avec le second qu'avec le premier; les résultats montrent également que cette base est une des plus fortes connues.

Ce travail n'a pas été sans présenter pour moi des difficultés comme pour les nombreux auteurs qui se sont, avant moi, occupés de la question, en raison de ce fait que les corps étudiés sont très peu solubles et qu'ils se présentent le plus souvent dans l'état dit *amorphe*, ce qui retire au chimiste une partie de ses moyens d'action. On voit que les composés étudiés sont en général très com-

plexes et formés par des molécules grosses et lourdes; ils se rangent parmi les corps à poids moléculaires les plus élevés de la Chimie minérale. Cette complexité tient peut-être à la nature de l'élément mercure.

D'ailleurs ces corps sont capables, dans certaines conditions, de prendre, d'une façon transitoire du moins, l'état colloïdal et de se manifester sous des états de condensation variables suivant leur origine, et l'on ne peut, le plus souvent, les faire passer pratiquement d'un de ces états de condensation à un autre.

Il ne m'a pas paru que, dans les travaux antérieurs, ces composés aient été vus sous ce jour nouveau. Enfin, si l'on a pu, sans faits à l'appui, parler quelquefois d'isomérisie à leur sujet, il me semble d'après ce travail qu'il s'agit plutôt de phénomènes de condensation, qui se rencontrent d'ailleurs dans d'autres groupes de composés mercuriels.

Vu et approuvé :

Paris, le 23 mai 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 23 mai 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Analyse spectrale.

Vu et approuvé :

Paris, le 23 mai 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 23 mai 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
45387 Quai des Grands-Augustins, 55.
